

I. *Ueber das Bluten des Rebstockes;*  
*von Ernst Brücke.*

Wenn das warme Frühlingswetter unsere Fluren von Neuem belebt, bemerken wir, daß sich in den Bäumen eine so bedeutende Menge Saft anhäuft, daß derselbe in einigen von ihnen aus gemachten Wunden nicht nur hervorquillt, sondern sogar mit einer bedeutenden Kraft aus ihnen hervorgetrieben wird. Zu dieser Zeit sagen wir der Saft steige, und das Hervorquellen desselben nennen wir das Bluten der Bäume. An diese Erscheinung haben sich zu allen Zeiten für die Physiologie zwei Fragen geknüpft, nämlich die: Welche ist die Kraft, die das Wasser aus der Erde bis in die Wipfel der Bäume hinauftreibt? und welche sind die Wege, die dasselbe hierbei durch Wurzeln, Stamm und Aeste verfolgt? Alle Antworten, welche auf die erste dieser beiden Fragen vor dem Jahre 1826 gegeben wurden, bestanden in todtgeborenen Hypothesen, die nicht einmal die bereits beobachteten Erscheinungen zu erklären vermochten; in dem erwähnten Jahre aber geschah ein plötzlicher und außerordentlicher Schritt in der Pflanzenphysiologie, indem H. Dutrochet sein *Agent immédiat du mouvement vital* veröffentlichte, ein Werk, das bei allen seinen Irrthümern ein ungeahnetes Licht über ein noch völlig dunkles Feld der Wissenschaft verbreitete. Dutrochet ist nicht der Entdecker der hydro-mechanischen Wirkungen, welche die Diffusion tropfbar flüssiger Körper mit sich führt, aber er hat das hohe Verdienst, dieselben als Ursache des Saftsteigens erkannt zu haben. In Bezug auf die zweite unserer Fragen gaben die von Mal-

pighi und Henshaw entdeckten Spiralföhrn sehr bald Veranlassung, sie als wohlgebahnte Wege für den aufsteigenden Saft anzusehen. Dutrochet, der zuerst die Mittel in Händen hatte, diesen Irrthum zu beseitigen, liefs sich durch vorgefafste Meinungen und durch das Hervorquellen des Saftes aus durchschnittenen Spiralföhrn verleiten, in demselben zu verharren. Das Wesentliche seiner Ansichten über die Wege des Saftes (*les routes de la sève*) besteht darin, dafs er, wie Andere vor und nach ihm, zwei Saftarten unterschied, den rohen und den unter andauernder Beröhrung mit der Atmosphäre bereits elaborirten Nahrungssaft; ersterer sollte in den Spiralföhrn (von denen er jedoch die früher sogenannten Tracheen oder echten Spiralföhrn als eigenthümliche Organe abtrennt) auf-, der letztere in den Holzzellen, namentlich in den jüngerem, absteigen, und beide sollten sich in allen Theilen des Baumes mit einander diffundiren. Seit jener Zeit wurde die Lehre vom Aufsteigen des Saftes, oder richtiger des Wassers, obgleich für sie eine neue Aera begonnen hatte, wenig gefördert, indem man sich hauptsächlich damit beschäfftigte, auszumalen, wie bequem es für den Saft seyn müsse, in den Spiralföhrn zu steigen, da ihn hier keine Querscheidewände behinderten, bis endlich Schleiden in seinen »Grundzügen der wissenschaftlichen Botanik« in einer für einen grofsen Theil der Pflanzenphysiologen nicht eben schmeichelhaften Weise auf das Haltlose der gangbaren Theorien über die Saftbewegung aufmerksam machte. Wenn dieser reichbegabte Naturforscher bei seinen vielfachen anderweitigen Beschäfftigungen Zeit gefunden hätte, seine trefflichen allgemeinen Ansichten durch eigene Versuche im Einzelnen zu vervollkommen und eindringlich zu machen, so würde es seinem kritischen Geiste ohne Zweifel gelungen seyn, der ganzen Lehre vom Aufsteigen des Saftes eine neue Gestalt zu geben; bis jetzt aber scheinen seine rauen Mahnungen noch kein hinreichendes Gehör gefunden zu haben,

indem noch jüngst in der sonst fleissigen und gewissenhaften Preisschrift von Rominger (Botanische Zeitung den 17. März 1843) die Spirallröhren als die das Aufsteigen des Saftes im Frühlinge vermittelnden Organe dargestellt wurden. Ich habe es mir deshalb zur Aufgabe gemacht, so viel, wie in meinen schwachen Kräften steht, über die wahren Wege der in die Bäume hineinsteigenden Wassermasse, über ihre wahren Bewegungen in den verschiedenen Jahreszeiten und deren Ursachen zu erforschen. Was ich in diesem Augenblicke dem Leser vorlege, ist nichts als eine Reihe von Beobachtungen, welche ich in diesem Frühjahr angestellt habe, mit den Folgerungen, die sich aus denselben ableiten lassen; ich habe aber denselben noch einige Bemerkungen voranzuschicken.

Die absolute Wassermenge, welche jeder Baum zu jeder Jahres- und Tageszeit enthält, oder wenigstens, wenn er sie fassen könnte, enthalten würde, ist eine Function dreier fortwährend variirender Grössen: der Summe von Anziehung, welche er in allen seinen Theilen auf eine bestimmte Wassermenge ausübt, der Wassermenge, welche mit seinen verschiedenen Theilen in so nahe Berührung kommt, dafs die anziehenden Kräfte wirksam werden können, und endlich der Summe von Kräften, welche das Wasser theils aus dem Baume zu entfernen, theils ihm dasselbe vorzuenthalten streben. Jeder Baum enthält ferner in sich eine gewisse Menge Raum in welchem er das Wasser beherbergen kann. Zwischen diesem Raum und der absoluten Wassermenge können drei Verhältnisse stattfinden: entweder das Volumen der absoluten Wassermenge ist kleiner als der Raum, oder sie füllt ihn gerade aus, oder die Wassermenge ist zu grofs für den Raum, der Baum vermag sie nicht aufzunehmen, und seine wirkliche Wassermenge entspricht also nicht den actuellen Werthen der drei obigen Variabeln. Wenn man nun aber dem Wasser künstlich einen Aus-

weg bahnt, so wird es anfangen auszufließen oder vielmehr überzufließen, gerade so wie es aus der Röhre eines Endosmometers ausfließt, nachdem sich dasselbe völlig mit Flüssigkeit angefüllt hat, und dies wird so lange andauern, bis sich die Function in der Weise geändert hat, daß kein Wasser mehr auszufließen braucht. Es ist jedoch zu bemerken, daß zwar ein Baum, der mehr Wasser anzuziehen sucht, als er beherbergen kann, sich immer im Stadium des Blutens befindet, daß aber keinesweges jeder Baum, der blutet, schon durch und durch völlig mit Wasser angefüllt ist. Dies hat darin seinen Grund, daß in einzelnen Räumen oft Luft in der Weise eingeschlossen ist, daß sie schwer aus denselben verdrängt werden kann, wie dieses z. B. in dem abgestorbenen Marke der Internodien der Fall ist, theils darin, daß die einzelnen Räume überhaupt unvollkommen mit einander communiciren, so daß einzelne Theile des Baumes schon bluten können, während andere noch nicht vollkommen mit Flüssigkeit erfüllt sind. Da nun die Bäume den ganzen Winter hindurch in allen Höhen bis zum Wipfel hinauf Wasser enthalten, und dieses nur in den verschiedenen Elementargebilden, also wesentlich in den verschiedenen Theilen des Querschnittes, verschieden vertheilt ist, so leuchtet es nach der obigen Auseinandersetzung ein, daß man bei der Betrachtung des Ueberganges aus dem Stadium der Saftarmuth in das des Saftreichthums der Frage: Auf welchem Wege steigt der Saft in die Bäume? einfach die zu substituiren hat: Wie und in welcher Reihenfolge füllen sich die verschiedenen Elementargebilde des Baumes mit Saft? Zu Anfang des Frühlings sind nur die Lumina derjenigen Zellen völlig mit Saft angefüllt, welche eine größere Menge löslicher vegetabilischer Substanzen enthalten. Dies sind die Zellen, welche noch in der Vegetation begriffen sind, also die der Knospen, der Anlage des jungen Holzringes und der jüngsten Rindenschicht. In den übrigen Zellen sind



meist nur die Wände und die etwa in ihnen abgelagerten festen Substanzen, je nach ihren hygroskopischen Eigenschaften, mehr oder weniger mit Flüssigkeit durchzogen; sobald aber die Metamorphose des Amylons beginnt, bilden sich in denjenigen Zellen, in denen es abgelagert ist, lösliche Substanzen, die Wasser in großer Menge und mit großer Kraft anziehen, und so die Höhle der Zelle mit Flüssigkeit erfüllen. Für die Zufuhr des Wassers sind keine besonderen Gefäße nöthig, in denen der Saft steigt; denn es ist in allen Höhen, ja in jeder Zellenwand vorhanden, und wird fortwährend durch neues ersetzt. Wenn diese Zellen sich mit Flüssigkeit erfüllt haben, so verbreitet sich der Ueberschufs derselben, welchen die kräftige Anziehung der löslichen Substanzen auf das Wasser bedingt, in diejenigen, welche kein Amylum enthielten, und in die Spiralföhrn, aber in diese letzteren im Allgemeinen später als in die Zellen, indem das Wasser in einem Aggregat von capillaren Räumen mit benetzbaren oder gar schon von Wasser durchzogenen Wänden immer die engsten Räume zuerst ausfüllt, und erst dann, wenn noch ein Ueberschufs von Wasser vorhanden ist, die weiteren, wie dieses aus der Capillaritätslehre bekannt ist. Nachdem sich nun so die verschiedenen Theile des Baumes, welche überhaupt noch Saft aufnehmen, mit demselben erfüllt haben, beginnt das Stadium des Saftreichthums, in dem wir an einigen unserer Bäume das Bluten beobachten.

In der folgenden Abhandlung, welche die Erscheinung des Blutens von ihrem Anfange bis zu ihrem Erlöschen verfolgt, habe ich den Weinstock als Paradigma gewählt, theils weil sich an ihm die Versuche am bequemsten anstellen lassen, theils weil frühere Beobachtungen über diesen Gegenstand, welche ich mit den meinen zu vergleichen wünschte, an ihm angestellt worden sind. Alle meine Angaben beziehen sich also speciell auf ihn. Wenn die Erscheinungen erst an einer

Pflanze genau und gründlich studirt sind, so wird es leicht seyn, die gewonnenen Resultate durch Versuche an anderen und durch Vergleichung ihres inneren Baues mit dem des Rebstockes zu verallgemeinern, und auch auf die monokotyledonischen Gewächse anderer Länder, welche zum Theil sehr stark und oft das ganze Jahr hindurch bluten, auszudehnen. Für den Anfang habe ich es für nöthig gehalten, unter möglichst einfachen und bekannten Bedingungen zu arbeiten, da dieß der einzige Weg ist, um sichere und exacte Resultate zu erhalten. Ich gehe jetzt zur Beschreibung fremder und eigener Beobachtungen und Versuche in der gehörigen Reihenfolge über, indem ich schließlicb bitte, aus denselben keine directen Schlüsse auf die Saftbewegung zu andern Jahreszeiten zu machen, weil dieselben zu wesentlichen Irrthümern führen könnten.

Wenn man im Frühlunge, kurz vor der Zeit, in welcher das Bluten des Rebstockes beginnt, an irgend einer Stelle desselben einen Zweig abschneidet, so findet man, daß alle Zellen des Holzkörpers mit Flüssigkeit durchtränkt sind, zu derselben Zeit aber sind die Spirälrohren bis in die Wurzel hinunter noch völlig leer, oder vielmehr sie enthalten nichts als Luft. Diese Thatsache, von der sich jeder in der entsprechenden Jahreszeit leicht überzeugen kann, schließt von vorn herein jede Hypothese über das primäre Aufsteigen des Saftes in den Spirälrohren aus; denn es wäre wahrlich ein Kunststück, ein Gefäß durch eine Röhre mit Wasser zu füllen, ohne daß dasselbe in sie hineingelange. Wir werden später sehen, daß die Behauptung, es steige der Saft in den Spirälrohren, sich keineswegs auf falsche Beobachtungen, aber wohl auf unrichtige Deutung des richtig Gesehenen gründet. Wenn man nun Tag für Tag Zweige vom Weinstock abschneidet, so gewahrt man eines Morgens, daß die Schnittfläche nicht wie gewöhnlich nur feucht ist, sondern daß aus ihr etwas Flüssigkeit langsam her-

vorquillt, und das Bluten hat begonnen. Will man sicher seyn, die ersten Anfänge desselben genau zu beobachten, so muß man mehrjährige Triebe nicht zu hoch über der Erde abschneiden, weil das Ausfließen des Saftes in den höheren Theilen später beginnt als in den niederen, ein Umstand, der später als natürliche Folge der hydrostatischen Gesetze erscheinen wird, und weil sich an den weiteren Spiralaröhren der älteren Aeste, die folgende Beobachtung leichter machen läßt, als an den engeren der einjährigen <sup>1</sup>). Man sieht nämlich häufig mit der Lupe und bisweilen schon mit bloßen Augen den Saft ganz deutlich aus den durchschnittenen Spiralaröhren hervorquellen, wie dieses schon Dutrochet beobachtete, und wie es jüngst C. L. Rominger (*l. c.*) genau und vortrefflich beschrieben hat. Der ausfließende Saft ist eine klare farblose Flüssigkeit, deren Gewicht erst in der dritten oder vierten Decimale von dem des destillirten Wassers abweicht <sup>2</sup>). Schon vor mehr als hundert

1) Man hat bisweilen Gelegenheit zu beobachten, daß dicke Aeste schon bluten, wenn einjährige Triebe in gleicher Höhe noch nicht bluten. Dutrochet schreibt dieses einer mangelhaften Durchgängigkeit der Spiralaröhren in den jungen Trieben zu; ich zweifle jedoch, daß man ihm hierin beipflichten kann. Spätere Beobachtungen müssen erst näheren Aufschluß über die wahre Ursache dieser Erscheinung geben.

2) Knight fand bei Versuchen an der Sykomore und Birke, daß der Saft, welchen er in verschiedenen Höhen zapfte, ungleiche Dichtigkeit hatte, und zwar so, daß die Dichtigkeit mit der Höhe zunahm. Dieses Resultat ist neuerlich von Biot bestätigt worden (*Comptes rendus de séances de l'Académie des sciences*, 22 Febr. 1841). So wahrscheinlich es mir auch aus anderweitigen Gründen ist, daß der in den Zellen befindliche Saft in den oberen Theilen der Bäume concentrirter ist, als in den unteren, so muß ich doch gestehen, daß ich die angestellten Versuche nicht für besonders conclusiv halte; da der Saft, den man aus jedem Bohrloche zapfte, in der That aus sehr verschiedenen Höhen mit großer Geschwindigkeit zusammenströmte, und es überdies ungewiß ist, ob er analogen Theilen des Querschnittes des Stammes angehörte, was bei diesen Versuchen von großer Bedeutung seyn kann. Eben so fand Knight, daß der Saft, der aus

Jahren stellte ein unvergleichlicher Beobachter, Stephan Hales, Versuche über die Kraft an, mit welcher der Saft zu verschiedenen Zeiten aus den Spiralröhren hervorquillt, indem er auf eine, in seinem unsterblichen Werke (*Vegetable Staticks or an account of some statical Experiments on the sap in vegetables being an Essay towards a natural history of Vegetation also a Specimen of an attempt to analyse the air by a great Variety of chimico - statical Experiments. London MDCCXXVII*) näher beschriebene Weise, Glasröhren auf Stümpfen oder gekappten Aesten von Rebstöcken befestigte, und in ihnen entweder den steigenden Saft unmittelbar, oder die Bewegungen einer Quecksilbersäule, die demselben das Gleichgewicht hielt, beobachtete. Seine Versuche und die daraus gezogenen Schlüsse sind in Kurzem folgende:

Erstens befestigte er am 30. März auf dem  $\frac{3}{4}$  Zoll dicken Stumpfe eines 7 Zoll über der Erde, unterhalb aller Verzweigungen abgeschnittenen Weinstockes ein System von der Länge nach zusammengesetzten Glasröhren, in denen der Saft nach und nach bis auf 21 Fufs stieg. Der Stock war der Abendsonne ausgesetzt, das Steigen war den Tag über am stärksten, besonders zur Zeit der größten Tageswärme, nach Sonnenuntergang liefs es nach, ja der Saft fiel bisweilen um zwei bis drei Zoll.

Zweitens setzte er am 6. April ein doppelt geboge-

einem und demselben Bohrloche ausfließt, mit der Zeit verdünnter wird, was vielleicht von dem Verluste, welchen der Baum in der zunächst theilhaftigen Parthie an löslichen Substanzen erlitt, herrührt. Auch dieß wird an demselben Orte von Biot bestätigt. Bei meinen wenigen Versuchen zapfte ich zu verschiedenen Zeiten Saft aus verschiedenen Weinstöcken in ziemlich gleichen Höhen, und fand das Gewicht desselben mit dem Vorrücken der Vegetationsperiode um etwas wachsen. Die Versuche sind jedoch nur gemacht, um das Gewicht einer Saftsäule von gegebener Höhe für anderweitige Zwecke annähernd zu bestimmen, und machen auf weitere Folgerungen keinen Anspruch.

nes Rohr, das zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt war, auf den  $\frac{7}{8}$  Zoll dicken Stamm eines gegen Süden gelegenen Weinstocks, den er zwei und dreiviertel Fuß über der Erde und ebenfalls unterhalb aller Verzweigungen abgeschnitten hatte. Das Quecksilber erreichte am 15. April 7 Uhr Morgens sein Maximum von  $32\frac{1}{2}$  Zoll; es fiel bei diesem Versuche jedesmal am Tage um einige Zolle, nur am 17. April bei warmem Regen stieg es den ganzen Tag über.

Hales zieht aus diesen beiden Versuchen den richtigen Schlufs, dafs das Saftsteigen an sich durch die Tageswärme begünstigt werde, und nur die Verdunstung, die in dem zweiten Versuche wegen der gröfseren Länge des Stammes gröfser war, das Quecksilber während eines Theiles des Tages fallen mache. Diefs stimmt vollkommen damit überein, dafs, wie schon Dutrochet gezeigt hat, die hydro-mechanischen Wirkungen der Diffusion bei steigender Temperatur wachsen, wenigstens innerhalb der Gränzen, zwischen welchen sich die Variationen unserer Lufttemperatur bewegen. Ich mufs übrigens gestehen, dafs es mir überaus wahrscheinlich ist, dafs bei dem zweiten Versuche der abgeschnittene Weinstock durch die Wurzel mit einem anderen zusammenhing, was bei Spalierstöcken sehr häufig der Fall ist, und worauf Hales wohl keine besondere Aufmerksamkeit richtete, da ihm die möglichen Folgen dieses Umstandes für seinen Versuch wenigstens damals noch unbekannt gewesen zu seyn scheinen. Ich vermute diefs deshalb, weil mir das tägliche Sinken, welches am 11., 14. und 16. April  $6\frac{1}{2}$  und  $6\frac{3}{4}$  Zoll Quecksilber betrug, viel zu beträchtlich scheint, um der Verdunstung eines alten  $2\frac{3}{4}$  Fuß langen Stammes zugeschrieben zu werden, während, wenn eine Verbindung mit einem andern Stocke stattfand, die Verdunstung dieses ganzen Stockes mit in Betracht kommen konnte, wie sich dieses aus meinen Versuchen ergeben wird.

Drittens befestigte Hales ein Glasrohr, wie das vorige, dicht über der Erde an einen Weinstock von 20 Fufs Höhe (*a Vine wick run 20 feet high*, was Buffon sehr zum Nachtheile des Verständnisses mit *une vigne qui portait un cep de 20 pieds de longueur* übersetzt) <sup>1)</sup>, und das Quecksilber erreichte in ihm ein Maximum von 38 Zoll.

Viertens befestigte er am 4. April drei Röhren auf drei Zweigen eines Weinstockes, von denen der eine ein alter Ast, die beiden anderen zweijährige Triebe waren. Er beobachtete hierbei, dafs die Variationen, welche durch Temperaturwechsel und Tageszeiten hervorgebracht werden, sich an dem alten Aste stärker markirten, als an den beiden jüngeren. Mit den drei Maximis von 21, 26 und 26 Zoll Quecksilber, welche er angiebt, läfst sich leider nicht viel anfangen, da man zwar die Höhe des Weinstockes aus der Höhe der Mauer ( $11\frac{1}{2}$  Fufs), an der er gezogen war, errathen kann, es aber unmöglich ist, die Erhebung der Nullpunkte der Quecksilberflächen über dem Erdboden aus den Angaben von Hales zu bestimmen, indem er nur die Entfernungen der Schnittflächen von der Wurzel, den Stamm und die Aeste entlang gemessen hat, Gröfsen, die, wie wir bald sehen werden, vollkommen unwesentlich sind.

Fünftens machte Hales noch verschiedene Versuche, bei denen er theils eine, theils mehrere Röhren auf Weinstöcken befestigte, über die aber kein hinreichendes Detail vorhanden ist, um die numerischen Resultate mit anderweitigen Beobachtungen zu vergleichen. Er machte dabei folgende Wahrnehmungen:

Je frischer die Schnittfläche war, um so mehr stieg und fiel der Saft binnen 24 Stunden, so dafs sich die Differenz zwischen täglichem Maximum und täglichem Minimum auf 4 bis 6 Fufs (Saft) belief, aber nach 5 bis 6 Tagen war die Differenz nicht mehr so grofs, weil

1) *Statique des vegetaux* p. M. Hales, traduit de l'Anglais par Buffon. A Paris MDCCXXXV.

sich die Gefäße auf dem Querschnitt angefüllt und zusammengezogen hatten (*the sap-vessels at the transverse cut being saturate and contracted*). Wenn er dann den Ast um ein oder zwei Knoten tiefer abschnitt und das Rohr von Neuem befestigte, war das Steigen und Fallen wieder sehr beträchtlich.

Warme und feuchte Luft begünstigte das Steigen des Saftes. — Wenn zu Anfang oder in der Mitte der Zeit des Blutens die Witterung günstig war, so stieg der Saft sehr kräftig, die Kraft ward aber durch kalte Ostwinde vermindert.

Wenn am Morgen während des Saftsteigens ein kalter Wind wehte bei abwechselndem Wolkenschatten und Sonnenschein, so sank und stieg der Saft plötzlich, wie das Quecksilber im Thermometer, um einen oder mehrere Zolle (Saft), je nachdem Schatten eintrat oder die Sonne wieder frei wurde.

Der Beginn des täglichen Sinkens fiel früher an den Weinstöcken die gegen Morgen sahen, als in denen gegen Mittag, am spätesten in denen gegen Abend.

Warmer Regen nach einem kalten Tage machte, daß der Saft gegen Mittag nicht fiel, sondern nur langsamer stieg.

Als in einem Zwischenraume von vier bis fünf Tagen auf zwei Aeste desselben Stammes Röhren gesetzt wurden, stieg der Saft in der zuletzt aufgesetzten am höchsten; aber als die zweite aufgesetzt wurde, wobei viel Saft ausfloß, sank der Saft in der zuerst aufgesetzten, und setzte sich hernach nicht wieder in's Gleichgewicht (*i. e. surface of the sap in each was at very unequal heights*), was von der Schwierigkeit herrührte, mit der der Saft durch die angefüllten und contrahirten Gefäße des zuerst abgezeichneten Astes drang.

Bei sehr warmem Wetter stieg eine so große Menge von Luftblasen in dem Saft auf, daß sie einen zollhohen Schaum auf denselben bildeten.

So weit Stephan Hales.

Brisseau Mirbel (*Elements de physiologie végétale et de Botanique. à Paris 1815. p. 198*) machte im April 1811 einen Versuch, bei welchem das Quecksilber bis auf 29 Zoll gehoben wurde, über den aber alle weiteren Bestimmungen fehlen.

Meyen (Neues System der Pflanzenphysiologie. Berlin 1838. Bd. II S. 59) wiederholte im April 1837 die Versuche von Hales, und bestätigt dessen Resultate; seine Beschreibung der Versuche ist aber so unvollkommen, daß man aus denselben nichts Sicheres mehr entnehmen kann.

Meine eigenen Versuche habe ich im April und Mai dieses Jahres an den Weinstöcken des Hrn. Geheimrath Mitscherlich, der mir mit gewohnter Bereitwilligkeit und Güte die Erlaubniß dazu ertheilte, angestellt. Die



Röhren, welcher ich mich bediente, hatten die in nebenstehender Figur abgebildete Form. Der Durchmesser des dickeren Theiles der Röhre war größer oder geringer, je nach der Dicke des Zweiges auf den dieselbe gesetzt wurde, der innere Durchmesser des dünneren Theiles belief sich auf 1 bis 1,3 Millimeter. Diese Röhren wurden so weit mit Quecksilber gefüllt, daß dasselbe, wenn sie vertical standen, den Raum *abc* ausfüllte, und die durch den engeren Theil gesetzte Capillardepression bemerkt. Dann wurde auf das Ende des dicken Schenkels ein vierfaches Kautschuckrohr von etwas mehr als

einem Zoll Länge gesteckt, das, nach Mitscherlich's Methode, mit entgegengesetzten Näthen gefertigt war, und durch dieses das Glasrohr auf dem gekappten Aste befestigt, so daß das Ende des absteigenden Schenkels unmittelbar auf der Schnittfläche stand. Um das Kautschuckrohr wurde alsdann noch ein zollbreiter Streifen Kartenpapier gewickelt und mit Bindfaden befestigt. Un-



terläßt man diese Vorsichtsmafsregel, so wird das Kautschuckrohr durch den wachsenden Druck von innen zwischen den Ligaturen bauchig ausgedehnt, was zwar an sich nichts zu bedeuten hat, weil es dem Weinstocke auf die Production von einem Cubikcentimeter Saft mehr oder weniger nicht ankommt, und der Druck dadurch nicht verändert wird, was aber leicht ein Zerreißen des Kautschucks nach sich zieht, wenn derselbe durch die Sonnenhitze erweicht wird.

Die Umstände erlaubten mir nicht, die Versuche, welche Hales mit einzelnen astlosen Stämmen angestellt hat, zu wiederholen, doch läßt die unübertreffliche Genauigkeit dieses Naturforschers keinen Zweifel an der Richtigkeit des Beobachteten aufkommen. Was in Rücksicht auf die Bedingungen des zweiten Versuchs zu bemerken ist, das ist oben erwähnt worden, und ich kann deshalb denselben später nicht zur Vergleichung mit anderen Beobachtungen benutzen.

Meine Versuche wurden sämmtlich an Spalierstöcken gemacht, von denen die, auf welchen die Röhren No. I bis V standen, an einer Mauer gegen Osten, die, auf denen die Röhren No. VI bis XV standen, an einer Mauer gegen Süden gezogen waren.

Die an den verschiedenen Röhren zu verschiedenen Zeiten gemessenen Differenzen zwischen den Quecksilberständen in beiden Schenkeln sind in der Tabelle am Schlusse dieser Abhandlung nach Pariser Linien verzeichnet. Ueber die näheren Bedingungen der Versuche habe ich noch Folgendes hinzuzufügen.

Die Röhre No. I wurde am Morgen des 18. April auf einen mehrjährigen Ast, dessen größter Durchmesser 6 Par. Linien, der kleinste  $4\frac{1}{2}$  Lin. betrug,  $2\frac{1}{4}$  Par. Fufs über der Erde aufgesetzt.

Die Röhre No. II wurde an demselben Morgen in gleicher Höhe auf einen einjährigen Trieb von  $3\frac{1}{2}$  Lin. Dicke eines anderen Weinstockes aufgesetzt.

Die Röhre No. III wurde an demselben Morgen in einer Höhe von 10 Fufs über der Erde auf einen einjährigen Trieb (dessen grösster Durchmesser  $3\frac{1}{2}$  Lin., der kleinste  $2\frac{1}{2}$  Lin. betrug) eines dritten Weinstockes aufgesetzt.

Die Röhren No. IV und V wurden am Abend des 19. April aufgesetzt, erstere  $6\frac{3}{4}$  Fufs über der Erde auf einen einjährigen Trieb von  $2\frac{1}{2}$  Lin. Dicke, letztere auf einen einjährigen Schössling von derselben Dicke, der aus derselben Wurzel sprofsste,  $1\frac{3}{4}$  Fufs über der Erde.

Alle vier Stücke hatten die Sonne von Morgens 7 Uhr bis Mittags 12 Uhr.

Die Röhren No. VI und VII wurden am Vormittage des 23. April auf zwei einjährige Triebe eines und desselben Stockes gesetzt, von denen der für VI als grössten Durchmesser 4 Lin., als kleinsten 3 Lin. hatte, der zweite als grössten 3 Lin., als kleinsten  $2\frac{1}{2}$  Lin. No. VI stand 8 Fufs über der Erde, No. VII 6 Fufs 8 Zoll darunter, also 1' 4" über der Erde. Der Stock bekam die Sonne Morgens zwischen 7 und 8 Uhr, verlor sie Mittags nach 12 Uhr.

Die Röhren No. VIII und IX wurden am Morgen des 27. April auf zwei einjährige Triebe eines und desselben Stockes aufgesetzt, von denen der, auf dem No. VIII stand, als grössten Durchmesser  $3\frac{1}{2}$  Lin. als kleinsten 3 Lin. hatte, und der, auf dem No. IX stand 3 Lin. dick war. No. VIII stand 7 Fufs über der Erde, No. IX  $4\frac{1}{4}$  Fufs darunter. Der Stock bekam die Sonne um 9 Uhr, verlor sie nach 1 Uhr. No. IX ward am Abend des 1. Mai nach 8 Uhr zerschlagen, weshalb hier die Beobachtungen abbrechen.

Die Röhre No. X ward am Morgen des 30. April  $6\frac{1}{2}$  Fufs über der Erde auf einen einjährigen Trieb aufgesetzt, dessen grösster Durchmesser 4 Lin., der kleinste 3 Lin. betrug.

Die Röhre No. XI wurde zu derselben Zeit  $3\frac{3}{4}$  Fufs

unter X auf denselben Stock, aber auf einen zweijährigen Trieb aufgesetzt, dessen größter Durchmesser 4 Lin., der kleinste  $3\frac{1}{2}$  Lin. betrug. Der Stock bekam die Sonne zwischen 9 und 10 Uhr, verlor sie zwischen 1 und 2 Uhr.

Die Röhre No. XII wurde am 3. Mai Nachmittags 3 Uhr auf einen einjährigen Trieb von 2 Lin. Dicke 2 Fufs über der Erde aufgesetzt. Als am Abend 7 Uhr von dem benachbarten Stocke  $4\frac{3}{4}$  Fufs über der Erde ein einjähriger Trieb (dessen größter Durchmesser  $3\frac{3}{4}$  Lin., der kleinste  $3\frac{1}{2}$  Lin. betrug) für die Röhre No. XIII abgeschitten wurde, stand das Quecksilber in XII schon auf 17" 5", fing aber nach dem Abschneiden plötzlich an zu fallen. Nachdem XIII möglichst schnell aufgesetzt war und das Quecksilber in ihr zu steigen begonnen hatte, fing es auch in XII allmählig wieder an zu steigen, und erhob sich in ziemlich kurzer Zeit wieder bis auf 17" 1", in XIII aber stieg es in derselben Zeit auf 15".

Die Röhren No. XIV und XV wurden am 8. Mai zwischen 8 und 9 Uhr Morgens in gleicher Höhe (3' 7" über der Erde) auf zwei benachbarte Stöcke aufgesetzt. Beide Triebe waren einjährig, der auf den XIV gesetzt wurde, hatte als Durchmesser 4 Lin. und 3 Lin., der auf den XV gesetzt wurde  $2\frac{3}{4}$  Lin. und  $2\frac{1}{2}$  Lin. Während des Befestigens stieg das Quecksilber außerordentlich schnell, und erreichte in sehr kurzer Zeit in XIV die Höhe von 11, in XV, das einige Minuten früher aufgesetzt wurde, die Höhe von 13 Zoll.

Sucht man nun zuvörderst die Angabe von Hales, dafs die tägliche Periode um so stärker markirt sey, je frischer der Schnitt ist, an meinen Beobachtungen zu prüfen, so findet man sie überall bestätigt. Als Grund dieser Erscheinung führt Hales an, dafs sich die Spiralfäfsse contrahirten und verstopften. Was ich darüber beobachtet habe, ist Folgendes. Als am Abend des 1. Mai die Röhre No. IX zerschlagen war, hing ich am andern Morgen unter dem zurückgebliebenen Stücke Glas-

rohr, das noch bis an sein erstes Knie mit Saft gefüllt war, eine Flasche auf, um zu sehen wie stark der Ast noch blute, und fand nach 24 Stunden nur wenige Tropfen Saft in der Flasche. Hierauf nahm ich mehrere andere alte Röhren ab, und fand, daß ihre Aeste fast gar nicht mehr bluteten. Die mikroskopische Untersuchung der Aeste zeigte, daß die Spiralaröhren an der Schnittfläche mit einer körnigen, undurchsichtigen, braungefärbten Masse erfüllt waren, welche die kleinen ganz verstopfte, in den größeren in der Mitte ein kleines Loch zurückliefs. Diese Masse konnte indeß nicht die alleinige Ursache der Verstopfung seyn, denn wenn man einen Querschnitt von einer Linie und mehr Dicke von einem solchen Aste abtrug, so begann der Saft noch nicht wieder hervorzudringen, sondern man mußte, wie Hales angiebt, meist ein ganzes Internodium wegnehmen, um den Zweig wieder kräftig bluten zu machen. Daß die älteren Aeste diesem Uebelstande weniger unterworfen sind, als die jüngeren, und deshalb die tägliche Variation länger richtig angeben, wie solches schon von Hales beobachtet wurde, hat wohl hauptsächlich darin seinen Grund, daß sich in älteren Zweigen viel größere Spiralaröhren ausbilden als in jungen. Dieß Undurchgängigwerden der Spiralaröhren enthält den Grund, aus dem die Beobachtungen an den ersten elf Röhren mit dem 3. Mai abgebrochen sind, und an den übrigen vier nur einige Tage umfassen.

Nachdem wir nun so einen Umstand kennen gelernt haben, der zu sehr falschen Angaben über den Werth der täglichen Variation führen kann, betrachten wir die wahren Veränderungen desselben im Laufe der Zeit des Blutens. Diese Veränderungen lassen sich eintheilen in wesentliche oder constante, das heist in solche, die mit der Vegetationsperiode des Weinstockes unmittelbar zusammenhängen, und also in allen Jahren dieselben bleiben müssen, und in accidentelle, welche von dem jedes-

ma-

maligen Wasserreichthum des Bodens und der Atmosphäre, und von der Temperatur abhängig sind. Die constanten Veränderungen bestehen darin, daß der Werth der täglichen Variation vom Anfange der Zeit des Blutens bis zum Ende derselben fortwährend wächst, so daß der Unterschied zwischen täglichem Maximum und täglichem Minimum zuletzt einen Fufs Quecksilber und mehr beträgt, während er anfangs nur einige Linien betrug. Dießs Wachsen ist langsam bis zur Zeit des jährlichen Maximums, das heißt bis zu der Zeit, in der die Knospen aufbrechen und die Blätter sich zu entwickeln beginnen; dann aber wird es plötzlich sehr rasch durch die reichliche Verdunstung, welche durch die jungen Blätter gesetzt wird. Diese außerordentliche Zunahme der täglichen Variation gegen das Ende der Zeit des Blutens ist der Beobachtung von Hales und von Meyen entgangen, indem sie nur anführen, daß das Quecksilber nach und nach bis unter Null gefallen sey. Dießs hat darin seinen Grund, daß beide zu der betreffenden Zeit keine neue Röhren mehr aufsetzten, sondern nur an solchen beobachteten, die schon längere Zeit auf ihren Aesten gestanden hatten, und deshalb die tägliche Variation nicht mehr richtig angaben. Die zu dieser Zeit angestellten Beobachtungen zeigen zugleich, auf welche Weise das Bluten sein Ende erreicht. Man sieht nämlich, daß die Kraft, welche das Wasser aus der Erde in den Stock hineinhebt, keineswegs schon erlischt, sondern daß dieselbe gerade zu dieser Zeit sehr groß ist, daß aber so viel Saft für die Vegetation verwendet wird, und den Tag über so viel Wasser verdunstet, daß der Holzkörper in jeden 24 Stunden einen Verlust an Flüssigkeit erleidet, bis sich dieses Verhältniß so steigert, daß der Saft zu keiner Tageszeit mehr aus gekappten Aesten hervorquellen kann.

Ueber die accidentellen Veränderungen des Werthes der täglichen Variation läßt sich für jetzt nur sagen, daß

derselbe durch Regen und feuchte Luft verringert, durch trocknes Wetter vergrößert wird, wie dieses schon Hales beobachtete. Den Beweis dafür kann jeder Leser in der Vergleichung mit den meteorologischen Beobachtungen des betreffenden Zeitabschnittes finden; der Grund davon leuchtet aus dem Vorhergehenden ohne weiteres ein.

Ich brauche wohl nicht anzuführen, daß man über die Lage der täglichen Periode eben so wenig wie über die Größe der Variation Röhren zu Rathe ziehen darf, die schon längere Zeit auf ihren Zweigen gestanden haben; denn in ihnen steigt das Quecksilber oft plötzlich, wenn es in den frisch aufgesetzten schon anfängt zu fallen, weil Saft, Luft und Quecksilber in der Röhre durch die Sonnenhitze ausgedehnt werden, und wegen der mangelhaften Communication der wachsende Druck der Quecksilbersäule geraume Zeit braucht, um die Differenz wieder auszugleichen. Täuschungen der Art scheinen nicht ohne Antheil an den Angaben zu seyn, welche uns von Hales über den verstärkenden Einfluß der Morgensonne auf die Druckkraft des Saftes überliefert sind. Die Zahl der Beobachtungen, welche ich im Laufe jedes Tages anstellen konnte, ist zu gering, als daß sich aus ihnen die Zeit des täglichen Minimums genau bestimmen ließe; doch läßt sich aus ihnen ersehen, daß dasselbe im Allgemeinen um so später eintritt, je später der Stock die Sonne bekommt, wie dieses schon von Hales mit großer Genauigkeit beobachtet worden ist.

Wir kommen jetzt zu zwei Fragen, welche durch die früheren Beobachtungen nicht hinreichend entschieden sind, nämlich zu denen: Wie verhält sich die Kraft des Saftes in verschiedenen Höhen, und wie verhält sie sich, wenn man zu den Versuchen Zweige von verschiedenem Alter oder verschiedener Dicke benutzt?

Wir wollen zuvörderst die erste dieser beiden Fragen zu beantworten suchen.

Betrachten wir die Beobachtungen, welche an den Röhren No. VI und VII, die in verschiedenen Höhen auf ein und demselben Stocke standen, gemacht worden sind, so zeigt es sich, dafs bis zum 25. April Nachmittags 3 Uhr, von wo an die Bewegungen des Quecksilbers aus weiter oben erwähnten Gründen anfangen unregelmäfsig und unzuverlässig zu werden, No. VII immer 69 bis 74 Lin. mehr angab als No. VI. Da sich also die Curven, welche beide Quecksilberniveaus in den ersten Tagen beschrieben, so sehr dem Parallelismus nähern, dafs man zwischen dem Gange beider einen inneren Zusammenhang vermuthen mufs, so wäre es interessant ihren mittleren Abstand von einander genau zu kennen, um ihn mit der Erhebung des Nullpunktes beider Röhren über der Erde zu vergleichen.

Die Zahl der Beobachtungen ist viel zu gering, um aus ihnen den wahren Gang der Curven mit einiger Sicherheit zu bestimmen, und ihren mittleren Abstand nach der üblichen Methode zu berechnen; ich habe mich deshalb begnügt unmittelbar aus den Beobachtungen die mittlere Differenz nach der Formel

$$\delta = \frac{t(d+d_1)+t_1(d_1+d_2) \dots\dots\dots t_n(d_n+d_{n+1})}{2(t+t_1+t_2 \dots\dots\dots +t_n)}$$

zu berechnen, indem ich mit  $d$ ;  $d_1$ ;  $d_2$ , und so fort die beobachteten Differenzen bezeichnete, mit  $t$ ;  $t_1$ ;  $t_2$  die Zeitabschnitte, welche zwischen je zwei Beobachtungen lagen, und mit  $\delta$  endlich die gesuchte mittlere Differenz. Ich fand dieselbe  $= 70''{,}8$ . Wenn nun der Saft dieser beiden Aeste im Innern des Stockes frei communicirte, so mufste der Druck einer Saftsäule, die so hoch war, wie der Nullpunkt von No. VI über dem von No. VII lag, dem einer Quecksilbersäule von  $70''{,}8$  Höhe entsprechen. Der Saft wog zu dieser Zeit 1,0008, die Höhe der Säule war 6 Fufs 8 Zoll, sie entsprach also  $70''{,}6$  Quecksilber. Man darf jedoch nicht hoffen diese außerordentlich genaue Uebereinstimmung überall wiederzufin-

den; denn ich weiß sehr wohl, daß sie hier zum Theil auf Rechnung des Zufalls kommt, da das Mittel von 70,8 nach einer an und für sich unvollkommenen Methode aus Größen berechnet wurde, unter denen die größte von der kleinsten um 5 Ganze verschieden ist.

Betrachten wir nun die Röhren No. VIII und IX, so wissen wir, daß der Nullpunkt von VIII  $4\frac{1}{4}$  Fufs über dem von IX stand, der Saft wog am 27. April, als die Röhren aufgesetzt wurden, in dem zunächst benachbarten Stocke 1,0009; berechnet man also den Druck der Saftsäule zwischen beiden Röhren, so findet man ihn = 45 Lin. Quecksilber, und in der That giebt auch die Röhre No. IX am Morgen des 28. April 44, am Mittag 46 Linien Quecksilber mehr an als No. VIII.

Ich muß hinzufügen, daß ich mich in diesem Falle direct überzeugt habe, daß der Saft nicht nur der beiden Aeste, auf denen die Röhren standen, communicirte, sondern daß er auch mit dem des Nachbarstockes durch eine unter der Erde fortkriechende Wurzel in Verbindung stand; denn als ich die Röhren aufgesetzt hatte, stieg in ihnen das Quecksilber sogleich sehr lebhaft, als ich aber von dem Nachbarstocke einen zweijährigen Trieb abgeschnitten hatte, um Saft für die Bestimmung des specifischen Gewichts zu sammeln, fing das Quecksilber in beiden Röhren an zu fallen, und war in beiden am Abend bis auf Null zurückgekommen. Hierauf verband ich die Wunde des Nachbarstockes mit einem Kautschuckrohr, in dem ein Stück eines dicken Glasstabes befestigt war, das Quecksilber fing in beiden Röhren wieder an zu steigen, und zeigte am andern Morgen die in der Tabelle verzeichneten Höhen. Ich kann also mit Sicherheit behaupten, daß das spätere Abweichen vom Parallelismus, welches die Curven von VIII und IX zeigen, nur in der bekannten Verstopfung der Spiralgefäße seinen Grund hat. Auch wird man mich nicht unmotivirter Conjecturen über fremde Versuche beschuldigen, wenn ich es



wahrscheinlich finde, daß Hales in dem Experimente, welches ich als zweites angeführt habe, nicht, wie er glaubte, die Wirkung der Wurzel und des Stammes allein, sondern zugleich die Wirkung eines ganzen benachbarten Stockes beobachtete. Möglich ist dieses, weil Hales ebenfalls an Spalierstöcken beobachtete, und nicht angiebt, daß er sich auf irgend eine Weise von der Isolation seines Stockes überzeugt habe, wahrscheinlich wird es dadurch, daß er am 11., 14. und 16. April, nachdem die Röhre schon 5, 8 und 10 Tage auf ihrem Stocke gestanden hatte, das Quecksilber durch Verdunstung um  $6\frac{1}{2}$  und  $6\frac{3}{4}$  Zoll fallen sah. Ja es ist unmöglich, dieses Fallen der Verdunstung eines  $2\frac{3}{4}$  Fufs langen, alten, astlosen Stumpfes zuzuschreiben, wenn man liest, daß der Saft in der Röhre auf dem andern Stamme von 7 Zoll Länge gar kein durch Verdunstung bedingtes tägliches Sinken zeigte, sondern gerade zur Zeit der größten Tageswärme am lebhaftesten stieg, und daß die betreffenden Differenzen von  $6\frac{1}{2}$  und  $6\frac{3}{4}$  Zoll 2, 4 und 7 Tage vor dem jährlichen Maximum beobachtet wurden, also keineswegs zu einer Zeit, wo die täglichen Variationen schon sehr groß sind.

Die Röhren No. XII und XIII, die auf zwei benachbarten Stöcken standen, zeigten ebenfalls, wie oben bemerkt ist, schon beim Aufsetzen, daß der Saft beider Stöcke communicirte, und am Morgen des 4. Mai zeigten die Quecksilbersäulen ihre richtige Differenz von 29", welche der Höhendifferenz ihrer Nullpunkte von  $2\frac{3}{4}$  Fufs, das Gewicht des Saftes zu 1,001 berechnet, entspricht. Am Nachmittage 3 Uhr war die Differenz nur 24", weil die durch die verschiedene Verdunstung beider Stöcke gesetzte Unregelmäßigkeit nicht sogleich wieder ausgeglichen wurde. Am andern Morgen war die Differenz wieder 29", von da an aber wird die Beweglichkeit der Quecksilbersäulen mangelhaft und der Gang der Curven unregelmäßig.

Betrachten wir dagegen die Röhren No. X und XI, welche auf einem und demselben Stocke standen, so zeigt sich in dem Gange beider Quecksilberstände von vorn herein nur eine geringe Uebereinstimmung, und die Differenz derselben ist gleich am ersten Tage 6" 9" und 5' 11", welches keineswegs der Höhendifferenz der Nullpunkte von  $2\frac{1}{2}$  Fufs entspricht, sondern für sie viel zu bedeutend ist. Ich lege jedoch auf die mit diesen Röhren angestellten Versuche kein besonderes Gewicht, da der Kautschuckverschluss von No. X undicht wurde und ihm durch einen neuen Verband nachgeholfen werden mußte. Entschieden habe ich dagegen den entgegengesetzten Fall einer zu kleinen Differenz an den Röhren IV und V beobachtet, die sich ebenfalls auf ein und demselben Stocke  $4\frac{1}{4}$  Fufs über einander befanden, und in denen die Differenz des Druckes am ersten Tage  $1\frac{1}{4}$  Zoll nicht übersteigt. In diesen Röhren glich sich also keineswegs der Druck nach den Gesetzen der Hydrostatik aus.

Wir haben uns nunmehr zunächst die Frage zu beantworten: Wie geht es zu, daß der Saft zweier Aeste eines und desselben Stockes bisweilen nicht so frei communicirt, daß sich der Druck in denselben nach den hydrostatischen Gesetzen ausgleicht, während dieses häufig nicht nur bei Aesten eines und desselben Stockes, sondern sogar bei Aesten zweier verschiedener Stöcke, die eine gemeinschaftliche Wurzel haben, der Fall ist? Hierüber giebt die anatomische Untersuchung des Holzkörpers vollkommenen Aufschluß. Betrachten wir nämlich den Querschnitt des trocknen Holzkörpers des Rebstockes mit bloßen Augen oder unter der Lupe, so sehen wir, daß ihn helle radiale Streifen durchsetzen, die an der Peripherie anfangen und allmähig immer feiner werdend, theils an den Grenzen der Jahresringe verschwinden, theils das Mark erreichen und sich um dasselbe in einem weißlichen Ring vereinigen. Diese radialen Streifen sind bekanntlich die Querschnitte der sogenannten

Markstrahlen, das heißt der horizontal und zugleich radial gelagerten Zellen des Holzkörpers; der weißliche Ring ist der Querschnitt der Markscheide, das heißt der mit Amylum gefüllten, mehr oder weniger in der Längsaxe verlängerten Zellen, welche das abgestorbene Mark der Internodien zunächst umgeben, und in den Knoten unmittelbar in die polygonalen, ebenfalls mit Amylum gefüllten Markzellen derselben übergehen. Diejenigen Markstrahlen, welche das Mark erreichen, theilen den Holzkörper in eben so viele Fächer, welche ihrerseits wieder durch die Markstrahlen der späteren Jahresringe in Unterabtheilungen getheilt werden. In den Markstrahlen finden sich niemals Spiralröhren, sondern diese liegen sämmtlich mit den vertical gelagerten Zellen in den so eben beschriebenen Fächern, und in diesen oft so dicht neben einander, daß sie nur durch ein einfaches Gitterwerk, von queren, etwas schräg verlaufenden Spiralfasern getrennt werden, die unter sich durch eine so dünne Membran verbunden sind, daß es in den älteren Theilen des Holzes oft schwer ist, sich von ihrer Existenz zu überzeugen. Fragen wir uns nun, welche Aufklärung uns diese Anordnung der Spiralröhren über die mehr oder weniger vollkommene Ausgleichung des hydrostatischen Druckes in zwei auf verschiedene Aeste ein und desselben Stockes aufgesetzten Röhren liefert, so ist es klar, daß dieselbe um so leichter von Statten gehen muß, je näher die Spiralröhren beider Aeste, oder wenn man will ihre mehr oder weniger directen Fortsetzungen <sup>1)</sup>

- 1) Die sich neu bildenden Spiralröhren verbinden sich bekanntlich niemals mit schon vorhandenen, sondern die Gefäße jedes Jahresringes verlaufen vollkommen isolirt von denen des vorhergehenden und denen des zunächst darauf folgenden, ja die longitudinale Verbindung zwischen den Spiralröhren eines und desselben Jahresringes ist keineswegs im Einzelnen immer vollkommen. Von der Meinung der älteren Phytotomen, daß jede Spiralröhre einzeln für sich den ganzen Stock von einer oberen Extremität bis zu einer unteren durchsetze, ist man ziemlich allgemein zurückgekommen, und diese An-

im Stamme und dem Wurzelstocke neben einander verlaufen, und je weniger sie durch Holzzellen und besonders durch Markstrahlen von einander getrennt sind, was wiederum von ihrer Stellung zur Axe des Stockes abhängt. Man sieht also ein, dafs der Quecksilberstand in einer aufgesetzten Röhre der mittelbare Ausdruck für die Kraft des Saftes in dem ganzen Stocke ist, und der unmittelbare für die Kraft des Saftes einer Parthie des Stockes, welche einem bestimmten Theile des Querschnitts des Stammes entspricht. — Hieraus ergibt sich zugleich

sicht wird schon durch das Mifsverhältnifs in der Zahl der Spiralröhren eines und desselben Jahresringes in Stamm, Aesten und Blättern widerlegt. Man kann sich übrigens durch die mikroskopische Untersuchung leicht überzeugen, dafs es in den Knoten unter den die Röhren constituirenden Zellen häufig an irgend einer Stelle nicht zur vollkommenen Verwachsung mit Schwinden der Querscheidewand kommt, indem dieselben nicht genau senkrecht über einander liegen. Die Hindernisse, welche auf diesem Wege dem hydrostatischen Drucke entgegengesetzt werden, müssen indessen nicht sehr bedeutend seyn, da derselbe, wie mir meine Versuche gezeigt haben, sich bisweilen durch eine grofse Menge von Knoten hiedurch sehr rasch und vollkommen ausgleicht. Für die Leichtigkeit der Bewegung des Saftes parallel der Axe spricht, ausser vielen Experimenten über Tränkung der Hölzer und Durchgang der Flüssigkeiten durch die Spiralröhren, ein bekannter Versuch von Dutrochet. Wenn man nämlich zur Zeit des Blutens einen, mehrere Internodien langen Stab von einem Weinstocke abschneidet und ihn beugt, so sieht man sogleich den Saft aus beiden Schnittflächen an der der Concavität entsprechenden Seite aus den Spiralröhren hervorquellen. Wahrscheinlich werden die Folgen der Discontinuität einzelner Spiralröhren durch die zunächst benachbarten ausgeglichen, indem bei der sehr grofsen Länge, in der diese Röhren neben einander verlaufen, ein geringer Druck hinreichend ist, um eine in Bezug auf ihren Querschnitt sehr bedeutende Saftmenge aus einer Röhre in die andere zu pressen. Andere Spiralröhren gehen in der That ohne Unterbrechung durch die Knoten hindurch, da man Haare durch sie von Zweig zu Nebenweig führen kann. (Vergleiche Gaudichaud: *Note relative-ment à quelques points de la dernière communication de M. le Docteur Boucherie sur la vascularité des végétaux. Comptes rendus*, 22 Febr. 1841.)

die Lösung unserer anderen Frage, nämlich der, ob das Alter und die Dicke der angewendeten Aeste einen directen Einfluß auf den Stand des Quecksilbers üben, denn es leuchtet ohne weitere Auseinandersetzung ein, daß dieß nicht der Fall seyn kann, womit auch die Versuche von Hales und von mir, bei denen überall genau die Durchmesser der Zweige angegeben sind, vollkommen übereinstimmen.

Wir haben nun in dem Bisherigen gesehen, daß sich zuerst der ganze Holzkörper des Weinstocks, mit Ausnahme der Spiralröhren, mit Flüssigkeit füllt, und daß sich zuletzt auch diese anfüllen; wir haben aber nicht gesehen, daß der Saft in ihnen eine eigenthümliche Steigkraft oder eine Bewegung nach oben zeigt, sondern nur, daß er in ihnen unter einen, nach und nach immer beträchtlicher werdenden Druck gesetzt wird. Denn wenn man einen Ast abschneidet, so dringt in ihm allerdings der Saft mit einer beträchtlichen Kraft aus den Spiralröhren hervor, und zeigt also dann eine Bewegung nach oben, wenigstens in dem abgeschnittenen Aste; es ist aber längst bekannt, daß, wenn man eine Wurzel abschneidet, der Saft in derselben Weise aus der Wurzel hervorgetrieben wird, daß er hier also eine Bewegung nach unten zeigt. Ja meine Versuche haben sogar bewiesen, daß die Kraft, mit der der Saft hervordringt, nach abwärts von dem Stock *zu*-, nach aufwärts *abnimmt*, und zwar nach dem einfachen Gesetze des Wasserdruckes. Es fragt sich nun: Wie ist man zu der Ansicht gekommen, der Saft steige während der Zeit des Blutens in den Spiralröhren? Man denke sich ein vertical stehendes Rohr, das oben und unten mit einem Hahn verschlossen ist. Von diesem gehe zwischen beiden Hähnen ein horizontales Rohr ab, das es mit einem Gefäß voll Wasser in Verbindung setzt, welches höher ist als das verticale Rohr. Oeffnet man nun den oberen Hahn, so läuft natürlich Wasser oben aus der Röhre heraus, und man

schließt, daß das Wasser, auch als der Hahn noch geschlossen war, fortwährend in der Röhre gestiegen sey. — Diese Schlusfolgerung erscheint gewiß nicht sehr sinnreich, und doch war es die einer Reihe von Physiologen, welche glaubten, der Saft steige zur Zeit des Blutens in den Spiralröhren, weil er in angeschnittenen Aesten aus denselben hervorquoll. Ja diese Naturforscher öffneten sogar den unteren Hahn unseres Rohres, indem sie die Wurzel des Weinstocks abschnitten, und sahen das Wasser auch unten herauslaufen, aber dieß vermochte nicht ihre Ueberzeugung zu beeinträchtigen. Schon die morphologische Betrachtung, und die sonst in der Physiologie so beliebte Methode der Analogien und der Probabilität hätte über dieß seltsame Mißverständniß aufklären müssen. Die zur Zeit des Blutens vorhandenen Spiralröhren gehören nämlich sämmtlich den früheren Jahresringen an, sie führen nicht zu den Knospen, sondern die älteren von ihnen endigen blind im Holze, die des zunächst verflossenen Jahres in den Narben abgefallener Blätter, Fruchtsiele und Ranken. Die Anfänge der Spiralröhren des laufenden Jahres bilden sich in den noch in den Knospen verhüllten jungen Trieben, sie treten nie mit den alten Spiralröhren in Verbindung, sondern verbreiten sich am Ende der Zeit des Blutens, wenn sich die Knospe erschließt und der junge Trieb anfängt sich zu entwickeln, mit außerordentlicher Schnelligkeit in allen Theilen des Stockes über den jungen Jahresring, der bis dahin noch gar keine Spiralgefäße hatte. Bringt man hiezu das doch ziemlich allgemein bekannte Factum, daß sich die Spiralröhren gerade zu allerletzt mit Saft füllen, so ist es in der That schwer einzusehen, wie die Mehrzahl der Gelehrten diesen alten verbrauchten Organen früherer Jahrgänge die wichtige Rolle zugetheilt hat, dem Stocke die reichliche Saftmenge zuzuführen, welche er vor der Entwicklung der jungen Triebe in sich aufnimmt.

Da wir nun also wissen, daß der Saft aus den Zel-

len in die Spiralröhren übergeht, und zwar erst nachdem sich sämtliche Zellen des Stockes, welche überhaupt noch Saft aufnehmen, gefüllt haben, so handelt es sich darum, die Frage zu entscheiden, ob die Kraft, welche diesen Uebergang des Saftes aus den Zellen in die Spiralröhren bewirkt, den ersteren inhäirt oder den letzteren, oder mit anderen Worten, ob die Spiralröhren den Saft aus den Zellen aufsaugen, oder ob derselbe aus den Zellen in die Spiralröhren gepresst wird. Die Spiralgefäße enthalten während des Winters nichts als Luft, sie enthalten keine löslichen Substanzen, in ihnen wird niemals Amylon abgelagert, es können sich also auch die Stoffe, in welche dasselbe in den Zellen verwandelt wird, nicht in ihnen bilden. Die einzige ihnen inhäirende Kraft, durch welche sie sich mit Saft füllen könnten, ist die Capillarattraction. Der Durchmesser der Spiralröhren ist immer größer, oft um das Fünf-, Sechs- und Mehrfache, als der sämtlicher angränzender Zellen; wer also meint, daß die Spiralröhren den Zellen das Wasser durch Capillarattraction entziehen, der verlangt nichts anderes als der, welcher behauptet, daß, wenn man in ein U-förmig umgebogenes Capillarrohr mit ungleich weiten Schenkeln Wasser gießt, dieses in dem weiteren Schenkel höher stehe als in dem engeren. Zu bemerken ist überdies, daß die Zellen ihrerseits nicht mit einer freien Wassermasse in Berührung stehen, sondern nur mit der Flüssigkeit, welche in den capillaren Räumen des Bodens zwischen den einzelnen Erdpartikeln enthalten ist. Sollte etwa Jemand den Einwand machen, daß das durch Capillarattraction in die darüber liegenden Erdschichten gehobene Unterwasser auch noch durch Capillarattraction in die Zellen und Spiralgefäße dringen könne, und sich hierbei wie Wasser verhalten, welches in einem capillaren Rohre steigt, das an einzelnen Stellen weiter, an anderen enger ist, so mag sich derselbe nur fragen: warum das Wasser denn nicht auch in die Spiralröhren abge-

storbener Weinstöcke eindringt? Diese Widerlegung ist allerdings wenig wissenschaftlich, sie wird aber dadurch entschuldigt, daß eine wissenschaftlichere auf die subjective Ueberzeugung dessen, der einen solchen Einwand macht, wahrscheinlich von geringerem Einfluß seyn würde, und diese ist es, auf welche es hier allein ankommen kann. Schliesslich habe ich noch zu bemerken, daß die meisten Spiralföhrn des Weinstockes so weit sind, daß das Wasser in ihnen nur wenige Zolle durch Capillarattraction steigen würde, wenn man sie auch mit offenen Enden unter einen Wasserspiegel tauchte.

Da wir nun gesehen haben, daß der Uebergang des Saftes in die Spiralföhrn in keiner Weise durch die Capillarattraction erklärt werden kann, und denselben keine andere Kraft als diese inhärrt, so sind wir gezwungen die Ursache dieser Bewegung aufserhalb derselben zu suchen. Wir wissen, daß von den Zellen des Holzkörpers die der Knoten fast sämmtlich, und in den Internodien namentlich die horizontal gelagerten, ferner die der Markscheide und noch ein großer Theil der übrigen vertical gelagerten, während des Winters mit Amylon, einer im Wasser unlöslichen Substanz, angefüllt sind. Kurz vor und während der Zeit des Blutens verschwindet ein Theil dieses Amylons, und an seine Stelle treten Stoffe, welche theils im Wasser aufquellen, theils mit ihm unechte oder echte Lösungen bilden, und alle die Fähigkeit haben, eine bedeutende Wassermenge mit großer Kraft an sich zu ziehen. Wir werden in der Folge in einer andern Abhandlung näher betrachten, wie sich die Zellen vermittelst dieser löslichen und aufquellenden Substanzen zuerst strotzend mit Wasser anfüllen, und wie dann, indem sie immer noch mehr Wasser anziehen, das was sie in ihrer Höhle nicht mehr beherbergen können, mit einem Theile der gelösten Substanzen als Saft in die benachbarten Spiralföhrn hineingedrängt wird, und werden näher die Art betrachten, auf welche mit an-



scheinend geringen Mitteln die bedeutende Druckkraft aufgebracht wird, welche die aufgesetzten Röhren anzeigen. Wir wollen uns hier nur noch mit einigen Fragen beschäftigen, welche sich uns zunächst bei unseren am lebenden Weinstocke gemachten Versuchen aufdrängen. Zuerst fragt es sich: wo bleibt die Luft, welche in den Spiralröhren enthalten war? Es ist nicht zu bezweifeln, daß ein großer Theil derselben von der umgebenden Flüssigkeit nach und nach absorbirt wird, auf der andern Seite ist es aber auch eben so wahrscheinlich, daß bei dem wachsenden Drucke ein Theil durch die Blattstielnarben und die Schnittflächen herausgedrängt wird, denn die die Spiralröhren verschließende Masse bildet, wenn sie nicht durchnäst ist, für Gase keineswegs einen hermetischen Verschluss, sondern die Luft drang in Stephan Hales Versuchen schon unter einem Druck von einigen Zollen Quecksilber mit Leichtigkeit durch sie hindurch (*l. c. Cap. II und V*)<sup>1)</sup>. Zu bemerken ist noch das schon von Hales beobachtete Aufsteigen von Luftblasen in der über der Schnittfläche stehenden Saftsäule, welches man besonders bei warmem Wetter und wenn die Sonne auf den Stock scheint, beobachtet. Es ist möglich, daß diese Luft von dem von allen Seiten eindringenden Saft in den Spiralröhren mechanisch eingeschlossen war; es ist aber auch eben so möglich, daß sie von dem Safte absorbirt war, und durch die erhöhte Temperatur frei wurde.

Zweitens fragt es sich: wie geht es zu, daß der Saft in angeschnittenen Aesten so vorzugsweise aus den Spiralröhren, und nicht eben sowohl aus den Zellen hervordringt, da doch die Kraft, welche ihn hervortreibt, innerhalb der Zellen ihren Sitz hat? Diese Frage löst

1) Da die vernarbten Spiralröhren auch bei bedeutendem Drucke kein Wasser durchlassen, so muß man vermuthen, daß die sie verstopfende Substanz in Wasser aufquillt, und dadurch der Verschluss vollkommen wird.

sich aber sogleich von selbst, wenn man bedenkt, wie außerordentlich groß die Zahl der Zellen ist, welche ihren Ueberschuss an Saft unmittelbar in ein Spiralgefäß ergießen. Wenn nämlich das Bluten noch so gering ist, daß die aus den durchschnittenen Holzzellen hervordringende Flüssigkeitsmenge unmerklich ist, so fließt der Saft in den durchschnittenen Spiralaröhren doch zu sehens über, weil die Oberfläche, welche sie dem eindringenden Saft darbieten, im Verhältniß zu ihrem Querschnitte sehr groß ist. Ist der Druck des Saftes schon etwas stärker, so wird alsobald die ganze Schnittfläche überflutet, so daß man nicht mehr beobachten kann woher der Saft kommt.

Richten wir nun endlich die Frage an uns, was wir von der Bewegung des Saftes in den Spiralaröhren zur Zeit des Blutens wissen, so fällt die aufrichtige Antwort freilich sehr unbefriedigend aus. Zuvörderst wissen wir, daß die unteren Parthien der Stöcke im Allgemeinen früher bluten als die oberen. Diefes lehrt nun aber keineswegs, daß der Saft zuerst unten durch die Wurzeln in die Spiralaröhre gelange, sondern er kann eben so gut zuerst in den Aesten in sie ergossen werden, und sich nach den Gesetzen der Schwere senken: sind dann die Spiralaröhren auf diese Weise bis zu einer gewissen Höhe gefüllt, so muß ein unterhalb derselben abgeschnittener Ast bluten. Sind die Spiralaröhren einmal völlig mit Flüssigkeit gefüllt, so ist dieses bei der Durchgängigkeit ihrer Wände keineswegs ein Grund, daß die Bewegungen des Saftes in denselben aufhören; welcher Art diese Bewegungen aber sind, läßt sich vorläufig schwer entscheiden. Von einer speciellen Verfolgung der Bewegungen des Saftes in den einzelnen Spiralaröhren kann gar keine Rede seyn. Die Verschiedenheit der Spiralaröhren unter sich, an Größe und Structur, die Verschiedenartigkeit der Nachbargebilde, die sie umgeben, und endlich der Mangel aller Anhaltspunkte machen diese Aufgabe so

schwierig, daß die Analyse der Saftbewegung in den Zellen der Charen, die bis jetzt noch Keinem gelang, im Vergleich mit ihr, als leicht und einfach erscheinen muß. Wir dürfen uns daher nur die Frage stellen: Ist die Bewegung des Saftes in einem bestimmten Systeme von Spiralföhrn, welche als unter sich vereinigt und unabhängig von den übrigen betrachtet werden, während der Zeit des Blutens im Allgemeinen eine aufsteigende oder eine absteigende, oder ist sie bisweilen eine aufsteigende, bisweilen eine absteigende, und zu welchen Zeiten ist sie auf-, zu welchen absteigend? Denken wir uns zuvörderst, daß die Kraft, mit der der Saft in die Spiralföhrn hineingeprefst wird, in jeder Höhe des Stockes ausgedrückt werde durch die Gleichung:

$$y = ax + b = z,$$

in der  $b$  eine Constante für den actuellen Saftreichthum des Stockes,  $a$  das specifische Gewicht des Saftes und  $x$  die Differenz zwischen der Erhebung des betrachteten Punktes und der des höchsten Punktes der Spiralföhrn über der Erde bedeutet, das heißt, stellen wir uns vor, daß die Kraft  $y$  nach aufwärts in der Weise abnimmt, daß sie dem Gegendrucke (den ich mit  $z$  bezeichnet habe) des in den Spiralföhrn befindlichen Saftes überall das Gleichgewicht hält, so wird sich dieser weder nach oben noch nach unten bewegen. Denken wir uns dagegen  $y$  sey nicht  $= ax + b = z$ , sondern sey allgemein ausgedrückt unter der Form  $F_{(x)}$ , so wird die Curve, deren Gleichung ist  $y = F_{(x)}$ , die gerade Linie, deren Gleichung ist  $z = ax + b$ , in einem oder in mehreren Punkten schneiden. Kennt man nun die Curve  $y = F_{(x)}$ , so kann man für jede Höhe ( $h$ ) erfahren, ob sich in derselben der Saft in den betrachteten Spiralföhrn nach aufwärts, nach abwärts oder gar nicht bewegt. Ist nämlich, wenn wir mit  $q$  den obersten, mit  $p$  den untersten Punkt der Spiralföhrn bezeichnen, der Werth von:

$$\int_h^p (y-z) dx - \int_q^h (y-z) dx$$

positiv, so bewegt sich der Saft in der Höhe  $h$  nach aufwärts, ist der Werth Null, so steht er still, ist der Werth negativ, so bewegt er sich nach abwärts. Es ist klar, daß, wenn es für beide Linien nur einen Intersections-punkt giebt, die Bewegung in allen Höhen nur eine aufsteigende oder nur eine absteigende seyn kann. Es ist ferner klar, daß durch die tägliche Verdunstung zunächst der Werth von  $y$  in den oberen Theilen des Stockes beeinträchtigt wird, daß also, falls der Saft in den Spiralföhrn zu verschiedenen Tageszeiten auf- und absteigt, das tägliche Minimum in die Periode des Aufsteigens, das Maximum in die Periode des Absteigens fällt, das heißt, daß der Saft gerade zu der Zeit am meisten Ursache hat, sich in den Spiralföhrn nach abwärts zu bewegen, in welcher er nach der früheren Theorie in ihnen am stärksten steigen sollte, und in der That liegen schon jetzt Facta vor, welche es überaus wahrscheinlich machen, daß der Saft gerade zur Zeit des jährlichen Maximums, das heißt zur Zeit des größten aller täglichen Maxima, in den Spiralföhrn *absteigt*, und man muß vermuthen, daß dieses während des größten Theiles der Zeit des Blutens der Fall ist, und das Aufsteigen auf einige kurze Perioden einer sehr überwiegenden Verdunstung eingeschränkt werden muß. Ich habe nämlich schließlic noch eines merkwürdigen Resultates aus Beobachtungen von Hales und von mir zu erwähnen, zu welchem wir bis jetzt den Schlüssel noch nicht kennen, an das sich aber wiederum verschiedene Fragen knüpfen, welche verdienen das Interesse der Physiologen in Anspruch zu nehmen. Wir besitzen nämlich vier Beobachtungen von jährlichen Maximis, bei denen die Erhebung der Schnittfläche über der Erde und zugleich die Höhe des ganzen Stockes bemerkt ist, so daß man die Differenz zwischen dieser und dem idealen Niveau des

des Saftes, welche nach den Notationen unserer vorigen Betrachtungen durch  $\frac{b}{a}$  repräsentirt werden würde, zur Zeit des jährlichen Maximums berechnen kann.

Diese Versuche sind:

Erstens das von mir als erstes angeführte Experiment von Hales <sup>1)</sup>, bei dem die Erhebung der Schnittfläche, und zugleich die des ganzen Stockes oder vielmehr Stumpfes über der Erde 7 englische Zoll betrug. In aufgesetzten Röhren stieg der Saft noch 21 englische Fufs oder 237 Par. Zoll. Diefs war also die Differenz zwischen der Höhe des Stockes und dem Niveau des Saftes.

Zweitens war in dem von mir als dritten aufgeführten Experiment von Hales der Stock 20 englische Fufs hoch; ein Quecksilberrohr dicht über der Erde aufgesetzt, zeigte als Maximum 38 englische Zoll Quecksilber, diefs entspricht, das Gewicht des Saftes zu 1,001, wie ich es zur Zeit der Maxima fand, berechnet, einer Saftsäule von 485 Par. Zoll, es bleiben also für die Differenz 259 Par. Zoll.

Drittens stand der Nullpunkt meines Rohres No. XI dreifsig Par. Zoll über der Erde; der Stock war, wie alle Stöcke an der Wand gegen Süden, 9 Fufs hoch, das Maximum, welches das Rohr angab, war 24" Quecksilber oder 326" Saft, es bleiben also für die Differenz 248 Par. Zoll.

- 1) Ich muß bemerken, daß die von Hales angegebenen Maxima in keinem Falle zu groß, vielleicht aber um etwas zu klein sind, da man nicht weiß, wie lange die Röhren schon aufgesetzt waren, als die Maxima beobachtet wurden. Ueberdies bemerkt Hales, daß bei seinem ersten Versuche die Verbindungsstelle einige Male undicht geworden sey, was jedoch von geringerem Einfluß auf das Maximum ist als Hales glaubt, da der Stock, wenn die Communication an der Schnittfläche noch frei ist, den Saft bald wieder ersetzt. In der That führt auch Hales an, daß nach dem Verkitten der Saft wieder sehr rasch gestiegen sey.

Viertens stand mein Rohr No. XII 2 Fufs über der Erde, der Stock war ebenfalls 9 Fufs hoch, das Rohr gab als Maximum 24" 3" Quecksilber oder 329" Saft an, es bleiben also für die Differenz 245".

Es ist schon an sich merkwürdig, dafs sich das ideale Niveau des Saftes 20 Fufs und darüber über die höchsten Punkte der untersuchten Weinstöcke erhob; noch auffallender ist es aber, dafs sich dieses Verhältnifs gerade in den vier einzigen vergleichbaren Versuchen, welche wir besitzen, so wiederholt, dafs der Unterschied zwischen größtem und kleinstem Werth nur 22 Zoll beträgt. Es ist möglich, dafs die seltsame Uebereinstimmung dieser vier Beobachtungen auf einem Zufall beruht; es ist aber auch möglich, dafs derselben ein Gesetz zum Grunde liegt, welches über die Mechanik der Saftbewegung während der Zeit des Blutes ein seltenes Licht verbreiten kann. Dieser Zweifel ist es, welcher mich getrieben hat, die vorliegenden Versuche als einen Theil einer gröfseren, noch unvollendeten Arbeit frühzeitig zu veröffentlichen, indem ich hoffe, die Pflanzenphysiologen, welche von jeher ihre Wissenschaft mit so grossem Eifer angebaut haben, für Versuche auf einem Felde zu gewinnen, das für sie eben so wichtig seyn mufs, wie dem Zoophysiologen die Statik und Mechanik der Lymphe und des Blutes. Die Zeit für diese Versuche ist beschränkt auf einen kurzen Abschnitt jedes Jahres, und numerische Resultate, wie sie hier verlangt werden, können nur Werth haben, wenn sie in gröfserer Menge vorliegen; es sind daher die vereinten Kräfte Mehrerer nöthig, um Licht über ein bis jetzt noch dunkles Capitel der Wissenschaft zu verbreiten. Ich weifs sehr wohl, wie viele auf experimentellem Wege zu entscheidende Fragen meine Arbeit noch ungelöst läfst, und es kann nicht undankbar erscheinen, sich mit denselben zu beschäftigen, nachdem einmal der Anfang gemacht ist, das Feld der Untersuchung planmäfsig anzubauen.

Zuerst wird zu untersuchen seyn, wie sich im Allgemeinen Stöcke von verschiedener Gröfse und verschiedenem Alter verhalten; zweitens wie sich Stöcke an verschiedenen Standörtern verhalten, und in wie weit man durch fleissiges Begiefsen die Druckkraft des Saftes steigern kann; drittens wie sich zwei Stöcke von gleicher Gröfse und gleichem Alter, und unter übrigen gleichen Bedingungen verhalten, wenn man den einen bis auf einen Ast, auf den man das Quecksilberrohr setzt, unverehrt läfst, den andern aber in einer gewissen Höhe über der Erde abschneidet. Ich halte es jedoch nicht für zweckmäfsig, zu diesem letzten Versuche nur einen Stumpf ohne alle Augen zurückzubehalten, da man noch nicht weifs, von welchem Einflusse der Vegetationsprocefs in den Knospen auf die Metamorphose des Amylums in dem ganzen Stocke ist. Viertens wäre endlich noch zu untersuchen, ob und in wiefern die Kraft des Saftes dadurch verändert wird, dafs man die Höhe des Stockes verändert, ohne seine Masse zu beeinträchtigen, indem man seine Zweige aufrichtet, wenn sie horizontal gezogen waren, oder herunterbeugt, wenn sie vertical gezogen waren.

Zu allen diesen Versuchen müssen Stöcke angewendet werden, von denen man gewifs weifs, dafs sie keine Wurzelverbindung mit anderen haben. Man mufs ferner nicht, wie Hales und gröfstentheils auch ich, bei diesen Versuchen an Röhren beobachten, die schon längere Zeit auf dem Stocke gestanden haben, sondern man thut am besten, die Röhren immer gegen Abend aufzusetzen, vom andern Morgen an einige Tage an ihnen zu beobachten, und sie dann, nachdem die alten Wunden sorgfältig verbunden sind, durch neue, auf anderen Aesten befestigte zu ersetzen.

Diefs sind mit den Anweisungen, welche ich oben über das Befestigen der Röhren gegeben habe, die wenigen Andeutungen, welche ich denjenigen Gelehrten,

welche sich mit diesen Versuchen beschäftigen wollen, überliefern kann, und ich hoffe im künftigen Jahre durch die wissenschaftlichen Blätter zu erfahren, dafs ich nicht umsonst die Unterstützung fremder Naturforscher, besonders der glücklichen Bewohner der Weinländer, zur Lösung wichtiger und interessanter Probleme angerufen habe.

Tabelle zur S. 189 gehörig.

Tag.	Stunde.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Apr.		In Pariser Linien.							
18	6 A.	52	81	0					
19	10 M.	52	84	12					
	1	50	84	0					
	3	57	102	15					
	6	57	105	24					
20	7	88	132	58	45	61			
	10 $\frac{1}{2}$	93	141	66	45	66			
	1	84	126	48	42	60			
	4	87	129	48	45	63			
	7 $\frac{1}{2}$	90	126	54	48	66			
21	5 $\frac{1}{2}$	103	131	72	61	77			
	10	84	153	45	54	66			
	12	81	141	27	36	54			
	5	102	135	63	42	69			
	7	111	132	78	48	75			
22	7	123	131	109	72	96			
	11	108	144	99	84	87			
	1	99	138	78	75	78			
	4	108	138	81	75	81			
	6	111	135	87	72	81			
23	7 $\frac{1}{3}$	108	136	136	70	97			
	11	144	135	111	72	105			
	1	141	138	108	75	105			
	3	138	135	108	75	105			
	6	135	135	102	75	105	26	99	
24	7	152	131	105	70	112	56	130	
	10	170	147	118	88	127	53	125	
	1	138	144	99	88	120	17	88	
	5	113	129	85	79	110	29	101	
	7	115	129	86	73	111	45	117	



Tag.	Stunde.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Apr.		In Pariser Linien.							
25	7 M.	147	118	72	65	98	105	174	
	11	174	132	81	76	108	103	176	
	3	159	130	78	78	108	86	156	
	8	152	125	74	75	104	98	164	
	26	7	160	116	64	63	121	141	204
	10	195	138	78	85	113	86	174	
	3 $\frac{1}{2}$	163	128	69	69	109	93	138	
	8	156	124	66	82	108	125	151	
	10	152	117			106	141	161	
	27	1 N.					148	166	
28	4	148	115	59	67	97	168	177	
	7	152	117	60	71	99	183	186	
	10	180	138	75	93	120	141	165	
	4 $\frac{1}{2}$	140	121	59	82	105	60	114	
	7	138	106	50	65	96	106	156	165
	2	159	115	50	75	101	120	176	123
	8	159	108	45	72	98	123	180	156
	29	7	167	101	39	60	90	126	195 191
	10	198	120	57	80	103	144	210	214
	6	174	113	42	75	101	123	181	126
30	7	162	108	39	67	96	123	186	175
	10	177	118	48	80	102	125	191	174
	3 $\frac{1}{4}$	163	109	38	75	99	117	167	91
	8	156	102	34	70	94	113	163	142
Mai									
1	7	147	95	27	62	90	72	156	191
	1	166	112	39	81	105	108	162	60
	8	154	106	33	73	94	101	155	121
2	7	157	102	29	66	88	98	153	194
	4 $\frac{1}{2}$	158	106	31	72	94	99	156	174
3	10	159	105	27	67	91	98	151	201

Tag.	Stunde.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
Apr.								
28	7 M.	209						
	2	169						
	8	204						
29	7	236						
	10	267						
	6	164						
30	7	221						
	10	239						
	3 $\frac{1}{4}$	144	60	141				
	8	156	85	156				
Mai								
1	7	195	108	196				
	1	184	120	180				
	8	167	140	227				
2	7		149	288				
	4 $\frac{1}{2}$		150	262				
3	10		129	285				
4	7				291	262		
	3				170	146		
5	7 $\frac{1}{4}$				255	226		
6	10 A.				204	173		
	5 $\frac{1}{2}$				204	168		
7	10				212	180		
	1				212	171		
	7 $\frac{1}{2}$				201	148		
8	7				191	132		
	1 $\frac{1}{2}$				198	132	— 3	— 10
	3 $\frac{1}{2}$						— 12	— 21
	5 $\frac{1}{2}$						— 15	+ 65
	7						— 36	+191
	9						+ 43	+ 97
9	7						+134	+165
	10						+132	+150
	12 $\frac{1}{2}$						+ 85	— 22
	6						+ 17	— 33
	11						+ 21	+146
10	7						+ 22	+177
	9						+ 25	+171
	1						+ 26	+153
11	7						+ 23	+130
	10						+ 24	+135
	1						+ 24	+101
12	7						— 14	+ 18

## II. Ueber den Ausfluss der Flüssigkeiten aus Oeffnungen in dünner Wand und aus kurzen Ansatzröhren; von Dr. O. v. Feilitsch.

(Schluss von S. 28.)

### B. Einfluss bewegter Wassertheilchen auf minder bewegte.

#### 13.

Nachdem im Vorigen gezeigt worden, wie sich die Wassertheilchen beim Ausfluss aus einer Oeffnung in dünner Wand verhalten, kommt es darauf an, darzuthun, wie bewegte Wassertheilchen auf minder bewegte (z. B. ruhende) bewegend einwirken.

Es war schon lange ein physikalisch-mathematisches Problem, zu erklären, dass ein heftiger Luftstrom unter Bedingungen im Stande sey, schwere Körper anzuziehen, anstatt sie in der Richtung seiner Bewegung fortzuwehen, und zwar mit einer, bis zu einem gewissen Maximum größeren Kraft, je größer die Geschwindigkeit des Luftstroms ist. Cl. Desormes und Thénard wurden nämlich durch Hrn. Griffith, Ingenieur der Maschinen in Fourchambault, darauf aufmerksam gemacht, dass ein Brett vor eine stark wirkende Duse gehalten, welche sich in eine Ebene ausbreitet, nicht abgestossen, sondern angezogen wird. Cl. Desormes veröffentlichte mehrere Versuche <sup>1)</sup>, welche diese Thatsache bestätigten. Hachette <sup>2)</sup> nahm den Gegenstand wieder auf und experimentirte auf ähnliche Weise günstig mit Wasser. Doch

1) *Annales de chim. et de phys.* XXXV (1827) p. 34. Daraus in Poggendorff's Annalen, Bd. X S. 265.

2) *Annales de chim. et de phys.* XXXVI (1827) p. 69. Daraus in Poggendorff's Annalen, Bd. XV S. 496.

waren seine Versuche eben nur bestätigende und durchaus nicht allgemein beweisende.

Um ihr allgemeineres hydraulisches Interesse darzutun, schloß ich folgendermaßen: wird ein Flüssigkeitsstrahl (elastisch oder tropfbarflüssig) auf irgend eine Weise gezwungen in einem theilweise geschlossenen, mit gleichartiger Flüssigkeit angefülltem Raume sich auszubreiten, und vermag er dann, wie obige Versuche zeigen, vor die Oeffnung jenes größeren Raumes gehaltene Körper anzuziehen, so setzt dieses ein Mehrausflusstreben voraus, als durch diesen Strahl zuzufliessen vermag. Giebt man also jenem Mangel Gelegenheit, sich anderweit zu ersetzen, so wird durch die meßbare Quantität des Ersetzten auch die Kraft zu messen seyn, welche jenen Mangel bewirkt.

Diese Idee realisirend liefs ich folgenden Apparat construiren: Ein Blechgefäß, *DEFG* (Taf. I Fig 11) 3 F. rheinl. lang,  $1\frac{1}{2}$  F. hoch und 1 F. breit, hatte in der Mitte der Länge eine Scheidewand, *HJ*. Möglichst weit am Boden dieser Scheidewand war eine cylindrische Röhre von verzinnem Eisenblech, *ABC*, eingelassen, deren Durchmesser  $2\frac{1}{2}$  Zoll und deren Länge 8 Zoll. Diese Röhre war an beiden Seiten offen. Innerhalb derselben, in der Nähe der einen Oeffnung *BC* mündete die verticale Ausflußöffnung *a* des horizontalen, nach vorn sich verengenden Fortsatzes *ab* eines senkrechten, in den Versuchen 6 Fufs langen Rohres *h*, welches wiederum oben mit einem Wasserbehälter *N*, von 19 Zoll in's Gevierte und 8 Zoll hoch, in Verbindung stand. Der Theil des Gefäßes *DEJH* oder *I* hatte vorn in der ganzen Breite desselben einen horizontalen Abfluß *g*, um während der ganzen Operation möglichst constante Niveauhöhe in *I* zu erhalten. Der Abfluß mündete in ein Gefäß *M*, und aus diesem wurde der Bedarf zu einem neuen Versuche mittelst einer Druckpumpe wiederum in das obere Gefäß *N* gepumpt <sup>1</sup>).

1) U dem Vorwurf zu entgehen, daß hydraulische Apparate gewöhn-

Die beiden Theile *I* und *II* des Gefäßes *DEFG* communicirten nur durch die Röhre *ABC*. Wurden sie bis zum Abflufs mit Wasser gefüllt, so war im Zustande der Ruhe das Niveau in beiden dasselbe. Floss jedoch von dem Gefäße *N* her aus der Oeffnung *a* Wasser aus, mit einer Geschwindigkeit, entsprechend der Niveauhöhe in *N* über der Niveauhöhe in *DEFG*, welche wir *h* nennen wollen, so begann das Niveau im Theile *II* des unteren Gefäßes zu sinken, während es in *I* wegen des Abflusses *g* constant blieb.

Der Schlufs daraus ist einfach der, dafs die aus *a* ausfließende Wassermasse in derselben Zeit mehr aus *A* zu bewegen vermochte, als die eigene Masse betrug. Dieser Mehrabflufs aus *A* mußte also aus der Wassermasse *II* durch die Oeffnung *BC* ersetzt werden.

Die beobachteten Erscheinungen sind folgende:

Das Sinken des Niveaus im Theile *II* schritt fort bis zu einem näher zu bestimmenden Maximum.

Bei derselben Röhre *ABC* änderte sich dieses Maximum nach der Höhe *h* und nach der Weite der Oeffnung *a*. In Bezug auf letztere betrug es gegen  $1\frac{7}{8}$  Zoll für einen Durchmesser der Oeffnung  $a = \frac{1}{2}$  Zoll, und für  $h = 6\frac{1}{2}$  Fufs. Es war gegen 4,5 Zoll, wenn bei gleicher Druckhöhe der Durchmesser von *a* 1 Zoll betrug.

Das Sinken des Niveaus im Theile *II* war desto bedeutender, je näher *a* an *BC* war, nahm mit der Entfernung davon anfangs unmerklich ab, dann bedeutender, und wurde schon fast  $= 0$ , wenn die Oeffnung *a* von der *BC* etwa um 6 Zoll entfernt war.

lich nicht vollständig beschrieben wurden, füge ich noch folgende aufserwesentliche Details hinzu: Die Oeffnung *a* war in besonderen Röhren *ac*, welche sich nach *a* zu etwas verjüngten, so dafs der Durchmesser von *a* nach Bedürfnifs 1 Zoll,  $\frac{1}{2}$  Zoll wurde. Sie war in der Mündung der Röhre *bdc* durch einen durchbohrten Stöpsel befestigt, eben so wurde sie in *BC* festgehalten. Durch eine ähnliche Vorrichtung *fh* wurde *ABC* in der Wand *HJ* befestigt. Der Umkreis von *BC* war mit möglichst vielen Löchern versehen, welche nach Belieben geöffnet und verschlossen werden konnten.

Die Oeffnung  $BC$  der weiten Röhre war so eingerichtet, daß sie beliebig vergrößert und verkleinert werden konnte, indem ein aufgelötheter Deckel mit möglichst vielen Stöpsellöchern versehen war. Eine Aenderung der Gröfse dieser Oeffnung hatte aber nur Einfluß auf die Zeit, in welcher das Maximum des Sinkens erreicht wurde, nicht aber auf die Gröfse desselben.

Das Maximum der Niveaudifferenz in  $I$  und  $II$  blieb ferner c. p. dasselbe, mochte der Theil  $II$  kleiner gemacht werden oder seinen ursprünglichen Rauminhalt behalten (was durch eine parallel  $HJ$  eingekittete Wand hergestellt werden konnte). Nur wurde dieses Maximum bei verkleinertem Raume schneller erreicht.

Im Allgemeinen habe ich die Genauigkeit der Versuche nur so weit getrieben, als sie meine Ausichten bestätigten, weshalb ich hier nur ungefähre Angaben und keine specielleren Versuchsreihen vorlege.

#### 14.

Um diesen Versuch zu erklären müssen wir unbedingt und abermals das unreife Problem der Adhäsion zu Hülfe nehmen. Denn augenscheinlich würde der aus  $a$  mit der Geschwindigkeit  $v = \sqrt{2gh}$  ausfließende Strahl, wenn das Wasser nicht adhärte, von der in der weiten Röhre  $ABC$  enthaltenen Wassermasse nur einen Cylinder von der Basis  $a$  und der Höhe  $aA$  aus  $A$  hinaus treiben, und die übrige Flüssigkeit unbewegt lassen. Dem ist aber nicht so. An dem aus  $a$  ausfließenden Strahl adhären die umgebenden Wassertheilchen, an diesen wieder die nächsten u. s. f., bis im Verlauf des Weges der ursprüngliche Strahl seine Bewegung mit der umgebenden Masse getheilt hat, und mit ihr aus  $A$  nahezu mit gleicher Geschwindigkeit ausfließt.

Die Bewegung eines jeden der zu gleicher Zeit im Querschnitt  $a$  neben einander liegenden Theilchen wird bedingt durch  $h$  (bei Annahme constanter Druckhöhe) senkrecht darüber liegende gleichartige Theilchen. Die

beschleunigende Kraft aller dieser Theilchen ist also:

$$ah,$$

die bewegende Kraft sonach:

$$\frac{ah}{a} = h.$$

Hat diese Schicht, in  $A$  angekommen, ihre beschleunigende Kraft mit allen den Theilchen gleichmäfsig getheilt, welche zu gleicher Zeit mit ihr in  $A$  liegen, und deren Maafs  $A$  sey, so wird die bewegende Kraft im letzteren Querschnitte seyn:

$$= \frac{ah}{A}.$$

Und ist  $a$  gleich der Flächeneinheit und  $A = na$ , so geht dieses über in:

$$\frac{h}{n},$$

die Ausflufsgeschwindigkeiten sind sonach in  $a$  und  $A$  respective:

$$v = \sqrt{2gh} \text{ und } V = \sqrt{2g\frac{h}{n}}$$

die entsprechende Ausflufsmasse in einer Secunde für die Flächeneinheit  $a$  und die Fläche  $A = na$ :

$$m = \sqrt{2gh} \text{ und } M = n \sqrt{2g\frac{h}{n}} = \sqrt{n} \sqrt{2gh};$$

und es wird ersichtlich, dafs, da  $n$  gröfser als 1 ist, mehr, und zwar  $\sqrt{n}$  Mal mehr, Wasser aus  $A$  auszufliefsen strebt, als in  $a$  zufliefst. Es bewirkt also jede aus  $a$  mit der dortigen Geschwindigkeit austretende Schicht, dafs zu gleicher Zeit

$$(\sqrt{n} - 1) \sqrt{2gh}$$

Mal mehr Masse aus  $A$  sich zu bewegen strebt nach der Richtung  $aA$ . Dieses Bestreben werden die Schichten zuerst nach der entgegengesetzten Richtung hin äufsern, und, wenn es möglich ist, sich daher ersetzen. In unserem Falle bewirkt also jene Mehrausflufsmasse, dafs sich von  $BC$  her in jeder Secunde

$$(\sqrt{n}-1)\sqrt{2gh}$$

Theilchen, also von jeder Maafseinheit der Fläche  $BC = A = na$ .

$$\frac{\sqrt{n}-1}{n}\sqrt{2gh}$$

Theilchen mit einer Geschwindigkeit ersetzen, welche gleich

$$v_1 = \sqrt{2g \frac{(\sqrt{n}-1)^2}{n^2} h}.$$

Die entsprechende Druckhöhe für diese Geschwindigkeit würde

$$h' = \left(\frac{\sqrt{n}-1}{n}\right)^2 h \equiv kh$$

seyn.

Es ist so gut, als ob jedes aus  $a$  austretende Theilchen, welches schon durch  $h$  gleichartig bewegt wird, überdem noch von  $h'$  dergleichen bewegt würde. Es wird also eine Geschwindigkeit annehmen, welche der Summe der beiden Druckhöhen entspricht, und zwar:

$$v' = \sqrt{2g(h+h')}.$$

In die Kraft  $(h+h')$  theilen sich  $n$  Theilchen, also ist die Ausflugschwindigkeit in  $A$  jetzt:

$$V' = \sqrt{2g \frac{h+h'}{n}}.$$

Die entsprechenden Ausflussmassen sind für die Einheit der Fläche und für die  $n$ fache Fläche:

$$m' = \sqrt{2g(h+h')} \text{ und } M' = \sqrt{n} \sqrt{2g(h+h')}$$

folglich ein Mehrausflugsbestreben aus der Fläche  $A$  um  $(\sqrt{n}-1)\sqrt{2g(h+h')}$ , wovon auf die Einheit der Fläche kommt:

$$\frac{\sqrt{n}-1}{n}\sqrt{2g(h+h')},$$

entsprechend einer Druckhöhe:

$$h'' = \left(\frac{\sqrt{n}-1}{n}\right)^2 (h+h') \equiv k(h+h') = h(k+k^2)$$



Es ist nun wiederum so gut, als ob jedes aus  $a$  austretende Theilchen durch  $h + h''$  <sup>1)</sup> gleichartig bewegt werde; die Druckhöhevermehrung für die jetzige Geschwindigkeit wird also

$$h''' = \left( \frac{\sqrt{n} - 1}{n} \right)^2 (h + h'') \equiv k(h + h'') = h(k + k^2 + k^3)$$

seyn. Das Gesetz dieser Druckhöhevermehrung ist leicht erkenntlich; ihr analytischer Ausdruck wird also nach unendlicher Zeit von der Form seyn:

$$\begin{aligned} h^{(\infty)} &= h(k + k^2 + k^3 + \dots + k^{\infty}) \\ &= h \frac{k}{1 - k} = h \frac{(\sqrt{n} - 1)^2}{n^2 - (\sqrt{n} - 1)^2} \end{aligned} \quad (I)$$

Da diese Reihe sehr convergirt, so wird die durch sie bezeichnete Modification der Druckhöhe in endlicher und zwar kurzer Zeit schon nahezu erreicht werden; es ist also der Ausdruck für die Gesamtdruckhöhe, welche die Ausflusgeschwindigkeit in  $a$  bedingt:

$$\begin{aligned} h + h^{(\infty)} &= h(1 + k + k^2 + k^3 + \dots) \\ &= h \frac{1}{1 - k} \\ &= h \frac{n^2}{n^2 - (\sqrt{n} - 1)^2} \end{aligned} \quad (II)$$

Im vorliegenden Falle ist die Druckhöhezunahme No. I meßbar. Da nämlich die weitere Röhre  $ABC$  bei  $BC$  offen ist, wird aus dem Theile II des Gefäßes so viel Wasser durch diese Oeffnung gesogen, bis die Differenz der Druckhöhe in  $I$  und  $II$ , Fig. 11 Taf. I, jene Kraft, mit der es hindurchgesogen wird, also

$$h \frac{(\sqrt{n} - 1)^2}{n^2 - (\sqrt{n} - 1)^2}$$

compensirt.

Anmerkung. Berechnen wir hier die Niveaudifferenzen in den Theilen  $I$  und  $II$  für  $h = 75$  Zoll,  $a = \pi \frac{1}{16}$  Quadratzoll,  $A = \pi \frac{25}{16}$

1)  $h$  gleichartige Theilchen wirken von hinten (schieben) und  $h''$  wirken von vorn (ziehen).

Quadratzoll, also  $n=25 \sqrt{n}=5$ ; so ergibt sich dieselbe:

1",96945 (der Versuch  $1\frac{7}{8}$  Zoll).

War  $h=75$  Zoll,  $a=\pi\frac{1}{4}$  Quadratzoll,  $A=\pi\frac{25}{16}$  Quadratzoll, also  $n=6,25$ ,  $\sqrt{n}=2,5$ , so ergibt die Berechnung:

4",583 (der Versuch  $4\frac{1}{2}$  Zoll).

(Ich konnte höchstens  $\frac{1}{8}$  Zoll genau messen.)

#### Z u s ä t z e.

##### 15.

Bei Berechnung dieses Versuches habe ich den Parallelismus der Schichten zu Grunde gelegt, so wie das Princip der Erhaltung der lebendigen Kräfte, nach welchem Daniel Bernoulli zuerst die Gesetze der Hydrodynamik in Rechnung zog. Wie weit jedoch jene erstere Grundlage giltig ist, beweist, dafs schon bei diesen meinen rohen Versuchen merkliche Differenzen entstanden, wenn die Röhre  $ABC$  verkürzt wurde, oder was dasselbe ist, wenn die engere Röhre so verrückt wurde, dafs die Mündung  $a$  der Oeffnung  $A$  näher kam. Ich kann mich nicht überzeugen, dafs bei Annahme des Parallelismus der Schichten blofs die »Differentiale der zweiten Ordnung« vernachlässigt würden.

Die Berechnung mufs vielmehr so constituirt werden, dafs man alle die Bewegungszunahmen der in dem Cylinder  $ABC$  ursprünglich ruhenden Wassermasse addirt, welche die Adhäsion an dem mit ursprünglich constanter Geschwindigkeit aus  $a$  hervorgehenden Wassercylinder bewirkt. Hierzu fehlen jedoch zur Zeit noch die Elemente.

Im Vorigen behauptete ich, dafs die nach der Richtung  $aA$  hin bewegten Theilchen sich von der entgegengesetzten Richtung her zu ersetzen strebten. Allerdings werden sie sich auch von irgend einer andern Richtung her ersetzen, wenn von jener kein Zuflufs gestattet ist,

es wird aber dann an lebendiger Kraft durch die im Wege stehenden festen Wände verloren gehen, wie im Folgenden näher gezeigt werden wird. Diesen Druck, den eine nach Bewegung in einer Richtung strebende Wassermasse auf feste Wände ausübt, möchte ich *hydrodynamischen Druck* nennen, im Gegensatz gegen den *hydrostatischen*, welcher schon ursprünglich nach allen Seiten gleichmäfsig wirkt. Verwechslung dieser zweifachen Drucke hat manche Verwirrung in den Ansichten hervorgebracht. So beweist z. B. Euler <sup>1)</sup> ganz genau, dafs die Geschwindigkeit des Wassers in Röhren, abgesehen von der Reibung, dieselbe wäre, sie möchten gebogen sein oder gerade, wenn nur die Einflufsöffnung um gleichviel von der Ausflufsöffnung senkrecht abstände. Dasselbe ist von Eytelwein's <sup>2)</sup> Berechnung der Bewegung des Wassers in Röhren zu sagen. — Hiergegen beweisen die umsichtigen Versuche von Venturi, dafs drei gleichmäfsig gebohrte Röhren, deren Einmündung die Form des zusammengezogenen Strahles, und zwar 18 Linien (Pariser) an der weitesten Stelle, 14",5 an der engsten im Durchmesser hatte, welches letztere auch der Durchmesser der Röhre war, bei einer Länge von 15 Zoll und bei einer Druckhöhe von 32",5 über der Ausflufsöffnung 4 Kubikfufs Wasser geben

in 45 Secunden, wenn die Röhre gestreckt,

in 50 Secunden, wenn sie in einen Quadrant gebogen,

in 70 Secunden, wenn sie unter rechtem Winkel gebogen war <sup>3)</sup>.

Bei Bewegung der Flüssigkeiten, ist immer festzuhalten, dafs, wenn verschiedene Kräfte zu gleicher Zeit

1) Die Gesetze des Gleichgewichts und der Bewegung flüssiger Körper; von Euler und Brandes. Leipzig 1806. II Th., II Abth., I. Abschn. §. 247.

2) *Sur le mouvement de l'eau etc.* (cfr. §. 6. zu Ende).

3) *Sur la communication laterale etc. Propos. VII p. 23.*

aus ein und derselben Oeffnung verschiedene Ausflussmassen fordern, sich nicht diese Massen, oder was dasselbe ist, die Geschwindigkeiten addiren, sondern die wirkenden Kräfte.

In der Länge der Röhre  $ABC$  hatte ich an meinem Apparat verschließbare Oeffnungen anbringen lassen, um Manometer einzufügen, und den Druck auf die Wände der Röhre  $ABC$  direct zu bestimmen, wenn dieselbe nach allen Seiten, außer nach  $A$ , verschlossen war, und das Wasser aus  $a$ , wie früher, in dieselbe einströmte. Die Schwankungen der Manometerflüssigkeit waren aber so bedeutend, daß aus diesen Versuchen nichts zu schließen war, — ein Uebelstand, den schon Bernoulli unangenehm empfand, als er auf diese Weise den Druck auf konisch divergirende Ansatzröhren prüfen wollte.

#### C. Ausfluß aus horizontalen Ansatzröhren.

##### 16.

Führen wir auf diese Grundsätze die Bewegung des Wassers in conisch divergirenden horizontalen Ansatzröhren zurück. Sey  $DEFG$ , Fig. 12 Taf. I, ein Gefäß, welches mit Wasser bis  $DE$  constant angefüllt erhalten werde; sey es nahe am Boden mit einer verticalen kreisförmigen Oeffnung  $ab$  vom Radius gleich  $r$  versehen, und stosse an diese ein abgestumpfter divergirender Kegel  $aAbB$ , dessen größere Oeffnung  $AB$  einen Halbmesser  $=R=r\sqrt{n}$  habe. Der Scheitelwinkel eines größten Dreiecks in diesem Kegel  $ASB$  sey  $=2\varphi$ .

Wiederum ist ersichtlich, daß, wenn die in dem Kegel enthaltenen Flüssigkeitstheilchen nicht adhärirten, und doch (etwa dadurch, daß der ganze Kegel unter Wasser ist) gezwungen wären sie auszufüllen, bloß der horizontale Cylinder von der Basis  $\pi r^2$  in Bewegung seyn, und die übrigen Theilchen in ihrer Ruhe nicht gestört werden würden. Wegen der Adhäsion jedoch theilt dieser mittlere Cylinder den umgebenden Theilchen seine

Be-

Bewegung mit, so dafs wir einigermassen gerechtfertigt sind, folgende Schlüsse zu ziehen:

Es ist zuvörderst klar, dafs ein Theilchen  $M$  innerhalb des Kegels  $Aa$ , welches zwischen dem Cylinder, der  $a$  zur Grundfläche hat, und zwischen der Kegelwand mit einer Kraft  $h$  in der Richtung der Axe des Kegels bewegt werden soll, nicht eine Geschwindigkeit  $\sqrt{2gh}$  annehmen kann, da ein Theil dieser Kraft durch die Wände verloren geht. Das Theilchen mufs nämlich, wenn es sich bewegen soll, stets von den nachfolgenden Theilchen ersetzt werden, weil sonst ein Zerreißen der Schichten stattfinden würde, es wird also mit jeder Bewegung von  $M$  eine gleiche Bewegung in  $H$  stattfinden müssen, wenn sich  $M$  in der Richtung  $HM$  bewegen soll. Es ist also so gut, als ob das Theilchen unmittelbar mit einer Kraft  $h$  gegen den Punkt  $H$  der festen Wand  $Aa$  drückte. Sey  $MH$  das Maafs dieser Kraft, so wird dieselbe sich, da der Druck nicht senkrecht ist, zerlegen in eine Kraft  $MP = h \sin MHP = h \sin q$ , welche verloren geht, und in eine andere  $Hp = h \cos q$ , welche das Theilchen in der Richtung der Wand zu bewegen hat. Da aber hier nur die Kraft fraglich ist, mit welcher sich das Theilchen nach der Richtung der Axe bewegt, so ist ersichtlich, dafs von jener abermals nur der  $\cos q$ te Theil übrig bleibt; also die Beschleunigung des Theilchens in der Richtung der Axe wäre:

$$h \cos^2 q.$$

Nachdem wir solches vorausgeschickt, betrachten wir eine der Ausflufsöffnung parallele Schicht innerhalb des Kegels, welche  $r$  zum Radius habe, und nehmen (im Grunde fälschlich), mit Bernoulli, d'Alembert und fast allen, die über Hydraulik geschrieben, an, dafs diese Schicht sich selbst parallel bewege, und zwar mit einer Geschwindigkeit:

$$v = \sqrt{2gh},$$

welche abhängt von  $h$  (gleichviel mittelbar oder unmit-

telbar) senkrecht über jedem Theilchen des Querschnitts liegenden Theilchen. Die Ausflussmasse aus dieser Schicht wird bei dieser Geschwindigkeit sonach für 1" seyn:

$$m = \pi y^2 \sqrt{2gh},$$

und sonach die lebendige Kraft:

$$\pi y^2 \cdot 2gh.$$

Diese theilt sie der folgenden Schicht mit, welche  $y+dy$  zum Halbmesser hat. Es wird also die bewegende Kraft dieser Schicht ausgedrückt seyn durch  $2gh \frac{y^2}{(y+dy)^2}$  und die Geschwindigkeit derselben durch:

$$v' = \sqrt{2gh \frac{y^2}{(y+dy)^2}}$$

und die sonach bedingte Ausflussmasse für die Zeiteinheit:

$$m' = \pi (y+dy)^2 \sqrt{2gh \frac{y^2}{(y+dy)^2}} \\ = \pi (y^2 + ydy) \sqrt{2gh}.$$

Betrachten wir diese Ausflussmasse in zwei Theilen, von denen der eine auf denjenigen Theil der letzteren Schicht kommt, welcher  $y$  zum Halbmesser hat, und der andere auf den concentrischen Ring von der Breite  $dy$ ), so fließt aus  $\pi y^2$  dieser Fläche eine Masse aus:

$$= \pi (y^2 - ydy) \sqrt{2gh}$$

1) Enthält die erstere  $x$ , die letztere  $z$  Maasseinheiten, so ist:

$$x + z = \pi (y^2 + ydy) \sqrt{2gh}$$

und:

$$x : z = \pi y^2 : 2\pi ydy,$$

sonach:

$$x = \pi (y^2 + ydy) \sqrt{2gh} - z = \frac{yz}{2dy}$$

$$z = \pi \sqrt{2gh} \frac{2dy(y^2 + ydy)}{y + 2dy}$$

und mit Vernachlässigung der  $\propto$  kleinen Größe zweiter Ordnung:

$$z = 2\pi ydy \sqrt{2gh}$$

$$x = \pi (y^2 - ydy) \sqrt{2gh}$$

W. z. e. W.

und der andere Theil:

$$= 2\pi y dy \sqrt{2gh}$$

kommt auf den Ring  $2\pi y dy$ . Die Kraft, welche die letzteren Theilchen bewegt, zerlegt sich aber nach der in den Vorbemerkungen erörterten Art, so dafs von  $h$  nur noch  $h \cos^2 \varphi$  übrig bleibt, und die wirkliche Ausflussmenge aus  $2\pi y dy$  ist:

$$2\pi y dy \sqrt{2gh \cos^2 \varphi}.$$

Sonach ist die in Folge der vorhergehenden Schicht bedingte und durch den Verlust an lebendiger Kraft modificirte Ausflussmasse aus dem Schnitt, dessen Halbmesser  $(y + dy)$ :

$$m' = \pi \sqrt{2gh} (y^2 + y dy (2 \cos \varphi - 1));$$

die Zuflussmasse aus der vorhergehenden Schicht:

$$\pi y^2 \sqrt{2gh}$$

davon abgezogen, giebt die Menge, welche aus dem gröfseren Querschnitt mehr auszufliefsen strebt:

$$= \pi y dy (2 \cos \varphi - 1) \sqrt{2gh}.$$

Dieses Bestreben vertheilt sich auf die ganze Fläche der Schicht. Um daher die Geschwindigkeit zu erhalten, mit welcher diese Masse durch die Schicht zu ersetzen strebt, mufs die vorige Gröfse mit  $\pi (y + dy)^2$  dividirt werden; sie ist:

$$\frac{y dy (2 \cos \varphi - 1)}{(y + dy)^2} \sqrt{2gh} = \sqrt{2gh} \left\{ (2 \cos \varphi - 1) \frac{dy}{y} \right\}^2$$

und somit wird die ursprüngliche Druckhöhe der Schicht  $y$ , welche wir  $= h$  annahmen, in Folge blofs der nächsten Schicht vermehrt um:

$$h (2 \cos \varphi - 1)^2 \frac{dy^2}{y^2}.$$

Das Integral hieraus giebt die Vermehrung durch irgend eine entferntere Schicht:

$$= -h (2 \cos \varphi - 1)^2 \frac{dy}{y}.$$

Setzen wir darinnen die Werthe von  $y$  als  $f(x)$ , wenn

wir den Abstand irgend einer Schicht von der Schicht  $ab=x$  setzen, und zwar  $y-a=x \tan \varphi$  und  $dy=dx \tan \varphi$  ein, so wird ersichtlich, wie die nochmalige Integration jenes Werthes von  $x=0$  bis  $x=al=l$ , die Vermehrung der ursprünglichen Druckhöhe giebt für alle Schichten zwischen  $AB$  und  $ab$ . Dasselbe wird erreicht, wenn wir obigen Werth von  $y=ab \equiv r$  bis  $y=AB \equiv R$  integrieren, und so erhalten wir, wenn wir, analog der Bezeichnung in §. 14.,  $\frac{R}{r} = \sqrt{n}$  setzen:

$$h' = h(2\cos \varphi - 1)^2 \log \frac{r}{R} = h(2\cos \varphi - 1)^2 \log \frac{1}{\sqrt{n}} \equiv kh.$$

Wenn also früher die Schicht  $ab$  mit einer Geschwindigkeit  $\sqrt{2gh}$  ausströmte, so strömt sie jetzt aus mit einer Geschwindigkeit:

$$\sqrt{2g(h+h')}.$$

Es wiederholt sich die ganze Untersuchung, wenn wir statt  $h$  den Werth  $(h+h')$  substituieren, und die resultierende Gleichung wird geben:

$$h'' = (h+h')(2\cos \varphi - 1)^2 \log \frac{1}{\sqrt{n}} \equiv k(h+h') = h(k+k^2).$$

So werden wir ganz analog erhalten:

$$h'' = (h+h'')(2\cos \varphi - 1)^2 \log \frac{1}{\sqrt{n}} \equiv k(h+h'') = h(k+k^2+k^3)$$

u. s. w., und wie, analog §. 14, leicht zu ersehen, er giebt sich als Gränze der Zunahme:

$$h^{(\infty)} = h(k+k^2+k^3+\dots) \dots \dots (I)$$

und sonach:

$$h+h^{(\infty)} = h(1+k+k^2+k^3+\dots) = h \frac{1}{1-k}.$$

Substituieren wir den Werth von  $k$ , so erhalten wir als Gränzwert der Kraft, mit welcher das Wasser aus der Oeffnung  $ab$  getrieben wird, und welcher nahezu in kurzer Zeit erreicht wird:



$$h+h^{(\infty)}=h \frac{1}{1-(2 \cos q-1)^2 \log \frac{1}{\sqrt{n}}} \\ =h \frac{1}{1+(2 \cos q-1)^2 \log \sqrt{n}} \quad (11)$$

Z u s ä t z e.

17.

*Aenderung der Formel wegen der Contraction.* Wir betrachteten hier die Geschwindigkeit in der Ausflußöffnung als abhängig von der Druckhöhe  $h$ . Wie wir aber in §§. 2 und 3 sahen, ist die Ausflußgeschwindigkeit in der Oeffnung geringer, als sie seyn sollte, wenn alle Theilchen in derselben durch alle  $h$  senkrecht darüber liegende bewegt würden: also muß für  $h$  die Druckhöhe für die mittlere Geschwindigkeit der ersten Schicht genommen werden. Oder aber können wir uns den Vorgang so vorstellen, daß der Strahl sich eben so zusammenzöge, als wenn er in freie Luft ausströmte, in dem Querschnitt der größten Zusammenziehung  $\alpha\beta$ , Fig. 13 Taf. I, eine Geschwindigkeit habe, welche abhängig ist von der Niveauhöhe  $h$  über dem Mittelpunkt der Oeffnung  $ab$ , und von da aus sich wieder ausbreitete bis zur äußern Oeffnung des Ansatzrohres  $AB$ , indem der bewegte Wassertheil dann einen abgestumpften Kegel  $AB\alpha\beta$  bildete, dessen Basis die äußere Mündung des Ansatzrohres  $AB$ , und dessen kleinster Querschnitt  $\alpha\beta$  der des zusammengezogenen Strahles ist.

Es wäre sonach, wenn wir mit  $c$  den Contractionscoefficienten bezeichnen, und mit  $e$  die Entfernung  $d\delta$  des kleinsten Querschnitts von der Oeffnung, wenn wir  $ad=r$  und  $AD=R$  setzen:

$$\alpha\delta=r\sqrt{c} \\ \delta D=l-e \\ \cos q = \frac{1}{\sqrt{1+\frac{(R-r)^2}{(l-e)^2}}} = \frac{l-e}{\sqrt{(l-e)^2+(R-r)^2}},$$

sonach ist die Ausflussmasse in 1 Secunde in Folge Gleichung II des vorigen §.:

$$M = c \cdot \pi r^2 \sqrt{2g(h + h^{(\infty)})}$$

$$= c \cdot \pi r^2 \sqrt{2gh \frac{(l-c)^2 + (R-r\sqrt{c})^2}{(l-c)^2 + (R-r\sqrt{c})^2 + [2(l-c) \cdot \sqrt{(l-c)^2 + (R-r\sqrt{c})^2} \log \frac{R}{r\sqrt{c}}]}} \quad (1)$$

Für diese der vorigen gleich richtige als falsche Anschauung sprechen Versuche von Venturi, welche zur folgenden Kategorie gehören. — Versuche für konisch divergirende Ansatzröhren, deren Axen horizontal liegen, sind mir nicht bekannt geworden. Die von Cit. Venturi gehören nur scheinbar hierher.

## 18.

*Cylindrische Ansätze.* Es hat Venturi experimentell dargethan, daß die Ausflusgeschwindigkeit des Wassers aus Ansatzröhren von der Form der Fig. 14, 15, 16 Taf. I bei gleicher Druckhöhe nahezu gleiche Massen in gleicher Zeit liefern. Die Fig. 14 entsprechende Ansatzröhre ist ein Cylinder von 54 Par. Lin. Länge und 18<sup>'''</sup> Durchmesser. Ein anderer Cylinder, Fig. 15, von gleicher Länge und gleichem Durchmesser hatte an der Einmündung *ab* eine Verengung in der Form des zusammengezogenen Strahles: es war *Al* = 11<sup>'''</sup>, *CE* = 10<sup>'''</sup>, *GM* = 37<sup>'''</sup> (also *aA* nahe so lang als die entsprechende Linie in Fig. 14) und  $\alpha\beta$  = 14<sup>'''</sup>,5. Die Fig. 16 entspricht einer Ansatzröhre, deren einer Theil *ab\alpha\beta* die Form des zusammengezogenen Strahles hatte, und zwar *a\alpha* = 11<sup>'''</sup>, *ab* = *AB* = 18<sup>'''</sup>,  $\alpha\beta$  = 15<sup>'''</sup>,5 und deren anderer Theil  $\alpha\beta AB$  sich konisch erweiterte, bis er in einer Länge *aA* = 49<sup>'''</sup> wiederum die Weite der ursprünglichen Oeffnung hatte. — Ferner fand Venturi, daß ein Druck von außen nach innen (oder besser »ein negativer Druck von innen nach außen«) auf die Wände des Ansatzrohres in der Nähe des zusammengezogenen Strahles statt hatte, denn in einem daselbst angebrachten Manometer

stieg für den Fall 12, das Wasser um 24 Zoll, bei einer Druckhöhe von 32",5. Dieser Versuch deutet darauf hin, daß in der Nähe des zusammengezogenen Strahles das dort befindliche Wasser in ungleich geringerer Bewegung ist als im übrigen Theile der Ansatzröhre.

Und so wäre ich von der Seite des Versuches her gerechtfertigt, wenn ich die Kategorie der cylindrischen Ansatzröhren unter die der konisch divergirenden bringe. Es wird nämlich bei cylindrischen Ansätzen der Vorgang in der Natur nahezu derselbe seyn, als wenn sich der aus  $ab$  ausfließende Strahl zusammenzöge, wie beim Ausfluß in die freie Luft, und sich von dort wiederum ausbreitete. Der kleinste Querschnitt des abgestumpften Kegels,  $\alpha\beta$ , wird dann aus dem Querschnitt der Oeffnung und der bekannten Zusammenziehung gegeben seyn, eben so die Entfernung  $aa$ ; der Scheitelwinkel des Kegels ( $\varphi$ ) wird sich aus dem Durchmesser der Oeffnung  $AB$ , dem der Einschnürung  $\alpha\beta$  und der Länge  $aA$  finden lassen, und so sind die Elemente zur Berechnung der Ausflußmenge gegeben. Sie ergibt sich eben so aus Gleichung I §. 17, wenn wir darinnen  $R=r$  setzen. Wir erhalten so:

$$M' = c\pi r^2 \sqrt[2gh]{\frac{(l-c)^2 + r^2(1-\sqrt{c})^2}{(l-c)^2 + r^2(1-\sqrt{r})^2 - [2(l-c) - \sqrt{(l-c)^2 + (R-r)\sqrt{c}}]^2} \sqrt{c}} \quad (II)$$

Setzen wir in der vorigen Formel  $\sqrt{c} = 1$ , d. h. ändern wir die Ansatzröhre so, daß sie die Gestalt  $aagh\beta b$ , Fig. 14 Taf. I, bekommt, wo  $a\alpha\beta b$  ein Ansatz in Form des zusammengezogenen Strahles ist, und an diesem ein Cylinder vom Radius des engsten Querschnittes  $\alpha\beta gh$ , so erhalten wir (eben so wie wenn der letztere Theil des Ansatzes fehlte — versteht sich, abgesehen von der durch diesen vermehrte Adhäsion):

$$M'' = \pi r^2 \sqrt[2gh]{\dots\dots\dots} \quad (III)$$

Es ist also, wie leicht vorher zu sehen war, unter die-

sen Umständen die Ausflussmasse aus  $\alpha\beta$  gleich der, welche nach der torricellischen Formel erfolgen müßte. Bestätigungen sind die Versuche von Venturi <sup>1)</sup> und Eytelwein <sup>2)</sup> —

## 19.

*Gränzwertb von  $\varphi$ .* In dem Vorigen, d. h. für  $R=r\sqrt{c}$ , haben wir auch zugleich einen Gränzwertb für die Form der Ansatzröhren, so weit sie zu unseren jetzigen Betrachtungen gehören. Wird  $R < r\sqrt{c}$ , so wird in Gleichung I §. 17 der dritte Theil des Divisors unter dem Wurzelzeichen negativ und größer als die Summe der beiden ersten Theile, mithin die Wurzelgröße imaginär. Dieser Fall — also der Fall der konisch convergirenden Ansatzröhren, deren engster Querschnitt kleiner ist als der Querschnitt des zusammengezogenen Strahles — ist nicht unter den hier betrachteten (capillar wirkenden) Ansatzröhren inbegriffen, sondern muß als derartige Wand betrachtet werden, welche direct auf die Bewegungslinie der einzelnen Flüssigkeitstheilchen Einfluß hat. Vergl. §. 7.

Ein Minimum wird unsere Formel erreichen für  $\cos \varphi = \frac{1}{2}$ , also  $\varphi = 60^\circ$ . Es ist dann wiederum

$$M = c x r^2 \sqrt{2gh}.$$

Bei noch bedeutenderer Vergrößerung von  $\varphi$  wird die Ausflusgeschwindigkeit wieder größer werden, weil

$$\log \sqrt{n} = \log \frac{R}{r}$$

eben so wie  $(2\cos \varphi - 1)^2$  wiederum wachsen. Jedoch ist leicht einzusehen, daß hier der Parallelismus der Schichten keine Gültigkeit mehr hat, wenn überhaupt diese Hypothese statthaft ist.

Die gewöhnlichen Versuche werden so angestellt,

1) *Communication laterale etc. Propos. II p. 4.*

2) Handbuch der Mechanik fester Körper und der Hydraulik; von Eytelwein. Berlin 1801. 8. S. 107.

dafs das aus der Oeffnung  $AB$  ausfliessende Wasser sich in freie Luft ergiefst. Dabei erreicht man schon bei sehr geringer Ausbreitung des Kegels in sofern eine Gränze, als das Wasser den Wänden der Röhre nicht mehr folgt. Wird jedoch der Versuch unter Wasser angestellt, so dafs der Kegel immer angefüllt bleiben mufs, so wird unsere Formel noch bei weit gröfserer Ausbreitung des Kegels annähernde Gültigkeit haben. (Vergl. weiter unten §. 25.)

Für Röhren von Weifsblech und für Ausflufs in freie Luft haben Venturi's Versuche gezeigt, dafs ein Kegel, dessen Scheitelwinkel  $2\varphi = 3^\circ$  die gröfste Ausflufsmenge gebe, dafs diese mit Verminderung und Vermehrung von  $2\varphi$  geringer werde, im letzteren Falle bei  $2\varphi = 16^\circ$  am geringsten sey, und über diese Gränze hinaus das Wasser den Wänden der Röhre nicht mehr folge.

## 20.

*Gründe der Gestaltänderung des Strahles durch Ansätze.* Man fragt mit Recht, warum der Strahl eine andere Gestalt annimmt, wenn die Oeffnung mit einer Ansatzröhre versehen ist, als wenn dieses nicht der Fall ist. Der Grund davon ist in der Capillarattraction der Wände gegen die Flüssigkeit zu suchen und entfernter im Luftdruck. Die Flüssigkeitsfäden nämlich, welche nahe der Wand ausfliessen, haben, wie wir in §. 2 sahen, eine von 0 wenig verschiedene Geschwindigkeit. Diese werden also aus dem dreifachen Grunde der gröfseren Nähe, der geringeren Geschwindigkeit und der gröfseren Anziehung der Substanz des Rohrs gegen die Flüssigkeit, als der einzelnen Flüssigkeitstheilchen unter einander <sup>1)</sup> von den Wänden capillar afficirt; diese wirken wiederum auf die entfernteren u. s. w., so dafs der Strahl in Wahrheit

1) Gewöhnlich bedient man sich metallener und gläserner Ansatzröhren, und es ist bekannt, dafs diese Substanzen die Wassertheilchen stärker anziehen als die Theilchen selbst andere gleichartige.

ausgebreitet bleibt, und im Verlauf durch die Ansatzröhre die verschiedene Geschwindigkeit der Fäden zu einer mittleren austauscht. — Wird aber die Geschwindigkeit bedeutender, so werden die der Wand zunächst liegenden Theilchen (deren Geschwindigkeit doch immer fast  $=0$  ist) von den der Wand entfernteren in so weit bedeutender angezogen, da in gleicher Zeit sie von mehr (obschon weniger als die feste Wand anziehenden) Wassermoleculen berührt werden, als bei geringerer Geschwindigkeit <sup>1</sup>). Und so kann die Geschwindigkeit so weit durch Vermehrung der Druckhöhe gesteigert werden, daß ein und dasselbe Ansatzrohr nicht mehr von der ausfließenden Wassermasse erfüllt wird, sondern der Strahl sich zusammenzieht, ganz wie wenn der Ansatz fehlte. Daher kommt die bekannte Erfahrung, daß wenn der Strahl den Wänden der Röhre folgen soll, dieselbe verlängert werden muß, wenn die Druckhöhe sich vermehrt <sup>2</sup>). Da die Anziehung der festen Substanz der Wand gegen die Wassertheilchen im Allgemeinen bedeutender ist, als die der Theilchen unter einander, so wird die Wirkung derselben, den Strahl auszubreiten, um desto bedeutender seyn, je weniger todes Wasser zwischen ihr und dem bewegten Wasser liegt. Da nun die Ausflußvermehrung

1) Hachette in den citirten Aufsätzen.

2) Um vielleicht verständlicher zu werden, sey Folgendes hinzugefügt: Sey  $c$ , Fig. 17 und 18 Taf. I, ein in der Nähe einer festen Wand  $ab$  ruhendes, von dieser capillar afficirtes Theilchen. Sey  $de$  das Maas der Geschwindigkeit der nach der andern Seite von  $c$  auf dieses ebenfalls capillar, aber schwächer als die Wand einwirkenden gleichartigen Theilchen; oder, was dasselbe ist, sey  $de$  die Anzahl der in der Zeiteinheit bei  $c$  vorbeikommenden Theilchen, so wird  $cd \times de$  der Ausdruck der Kraft seyn, mit welcher die bewegten Theilchen auf das ruhende einwirken, während die Kraft, mit welcher die Wand das Theilchen afficirt, nur durch eine lineare Function ausgedrückt werden kann. Es ist leicht einzusehen, wie die erstere die letztere Kraft überwiegen kann, wenn, wie in Fig. 18  $c'd'$  wächst, die Geschwindigkeit größer wird.

von der grösseren Ausbreitung des Strahles abhängt, wird die Ausflussmenge in einem Ansatzrohre von der Form von Fig. 15 Taf. I etwas bedeutender seyn, wie in Fig. 14, wo die Wassermasse *AaE* u. s. w. fast unbewegt bleibt.

Ist endlich die Anziehung der Flüssigkeitstheilchen unter einander grösser, als die Anziehung derselben gegen die Wände des Rohres, so wird der Strahl sich in der Röhre gar nicht verbreiten, sondern ausfliessen, wie aus dünner Wand. Versuche dafür mit reinem und zinnhaltigem Quecksilber und eisernem Ansatzrohre finden sich in den oben citirten Aufsätzen von Hachette. — Eben so folgt das Wasser ungleich schwieriger den Wänden des Rohres, wenn man dieselben mit einer Fettigkeit dünn bestreicht. Und umgekehrt wird es ungleich leichter folgen, wenn man die Wände vor dem Versuch sorgfältig mit Wasser und irgend einem Putzpulver reinigt.

Die Molecularwirkung der Luft wird nur verzögernd auf den Strahl einwirken können, aber keinen Einfluss auf dessen Ausbreitung haben. Und zwar wird sie ihn in sofern verzögern, als sie an ihm adhärirt und durch einen Theil seiner Kraft sich ähnlich bewegen lässt, wie das Wasser, wenn der Strahl unter Wasser ausfliesst. Doch ist derartige Kraftverlust unbedeutend genug, um vernachlässigt werden zu können.

Anders aber wirkt die Luft durch ihren Druck auf die Oeffnung sowohl, wie auf die Oberfläche der Flüssigkeit unter Bedingungen beschleunigend. Es wird nämlich durch denselben das Wasser mit einer Kraft von beiläufig 32 Fufs Wasserdruck gegen die Wände gepresst, und somit im vorliegenden Fall die Molecularattraction derselben ungleich vermehrt. Hieraus wird folgender Versuch von Venturi <sup>1)</sup> klar: Ein cylindrisches Gefäss von 4",5 (Pariser) Durchmesser hatte an der verticalen Wand, nahe der Basis, eine kreisförmige Oeffnung von 4",5 Durchmesser. Das Niveau war 8",3

1) *Communic. laterale etc. Propos. III p. 9.*

über der Mitte derselben. Das Niveau sank, wenn man das Wasser ausfliessen liess, in dem Gefässe in 27,5 Sekunden um 7 Zoll. Anfügung einer cylindrischen Ausflusssäule von 11 Lin. Länge bewirkte, dass in 21 Sec. das Niveau um eine gleiche Grösse sank. Wurde die Operation aber unter einer Luftpumpe bei einem Quecksilberdruck von 10" vorgenommen, so sank das Niveau in 27,5 Sec. um eine gleiche Grösse, gleichviel, ob die Röhre angefügt war oder nicht. — Aehnliche Versuche sind von Matthieu Young und Hachette angestellt worden. Beide fanden, dass die Ausflussmenge sich verminderte, wenn der Druck der Luft sich verminderte, dass also bei einem gewissen Luftdruck der Strahl nur theilweise den Wänden der Röhre folgte. Doch möchte bei diesen Versuchen wohl eine ungleiche Reinheit der Wände des Ansatzes eine grosse Rolle gespielt haben, weshalb ich daraus gezogene Schlüsse nicht discutire.

D'Alembert <sup>1)</sup> hat zuerst den Druck der Luft als Ursache vermehrter Ausflussmenge erkannt.

Hierher gehört ferner noch die Erfahrung, dass der Strahl ungleich leichter sich von den Wänden des Ansatzrohrs losreißt, wenn die Röhre sich in das Innere des Gefässes fortsetzt und daselbst in eine scharfe Kante endet. Borda konnte nämlich auf diese Weise den Strahl sich noch von den Wänden losreissen lassen, wenn das Ansatzrohr mehr als fünf Mal länger war, als sein Durchmesser betrug, während bei gewöhnlichen Ansatzcylindern die Länge nur zwei bis drei Mal grösser seyn darf, wenn diese Bedingungen erfüllt werden sollen. Die Erklärung liegt nach §. 7 auf der Hand. Wir zeigten nämlich daselbst, dass die Ausflussmasse unter diesen Bedingungen geringer würde, als beim Ausfluss aus einer Oeffnung in horizontalem Boden, weil die Geschwindigkeit der einzelnen Fäden, von dem Centrifaden aus ge-

1) *Traité des fluides* art. 149.



rechnet, ungleich schneller abnehmen muß als im letzteren Falle. Die Bedingungen für die Contraction werden also ungleich günstiger seyn, während die Gründe für die Ausbreitung dieselben bleiben.

*D. Ausfluß aus verticalen Ansatzröhren.*

21.

Wiederum ändern sich die Betrachtungen, wenn das Ansatzrohr, anstatt, wie bis jetzt, horizontal zu seyn, gegen den Horizont geneigt ist; und unter diesen Fällen wollen wir im Nächsten denjenigen betrachten, wo das Rohr vertical an horizontaler Ausflußöffnung im horizontalen Boden angebracht ist. Sei zu dem Ende *DEFG*, Fig. 19 Taf. I, ein Gefäß, welches bis *DE* mit Wasser angefüllt ist. Sey diese Wasserhöhe über dem horizontalen Boden des Gefäßes, und zwar  $EF=h$ . Sey ferner  $ab=2r$  gleich dem Durchmesser der kreisförmigen Oeffnung, an welcher ein gleichseitiger divergirender Kegel *ABab*, dessen Axe *SD* vertical angebracht ist. Der Scheitelwinkel dieses Kegels *ASB* sey  $=2\varphi$ , der Radius *AD* der unteren Oeffnung  $=R$ , und die Länge desselben, von *ab* bis *AB*,  $=l$ .

Nehmen wir nun an, dafs die Flüssigkeitstheilchen keine Adhäsion hätten, und dennoch gezwungen wären <sup>1)</sup> den Kegel auszufüllen, so wird sich in dem Kegel nicht allein derjenige cylindrische Flüssigkeitsstrahl *aba'b'* von der Basis  $\pi r^2$  bewegen, welcher direct aus der oberen Oeffnung hervorgeht, sondern es wird sich auch jeder Flüssigkeitsfaden *mn*, welcher in dem Kegelmantel *aa'Abb'B* liegt, wegen seiner Schwere zu bewegen suchen <sup>2)</sup>. Enthält ein solcher Faden  $(l-x)$  gleichartige Theilchen

1) Etwa durch Verdecken von *AB* mit einer Wasserschicht.

2) Aehnlich, wie wenn eine schwere Linie *mn* ohne Reibung an der unteren Seite der schiefen Ebene *Aa* sich durch die Schwere allein bewegen soll.

über einander (wenn wir  $OD$  als Axe der  $L$  und  $Oa$  als Axe der  $Y$  annehmen), so ist  $(l-x)$  das Maafs der beschleunigenden Kraft derselben. Diese wird sich, da ihr in  $m$  die schiefe Wand  $aA$  unter einem Winkel  $=\varphi$  entgegensteht, zerlegen in einen Theil  $(np)$ , welcher senkrecht gegen die Wand drückt und durch diese zerstört wird, und in einen andern  $(pm)=(l-x)\cos\varphi$ , welcher in der Richtung der Wand wirkt. Der letztere wird sich abermals zerlegen in einen Theil  $(mq)$ , welcher den Faden horizontal bewegt, und einen andern  $(pq)=pm\cos\varphi=(l-x)\cos^2\varphi$ , zufolge dessen der Faden nach der Richtung der Schwere sich zu bewegen strebt. Was für diesen einen Faden gilt, gilt für alle, welche in dieser Weise durch die Kegelwand begränzt werden. Die beschleunigende Kraft einer solchen hohl-cylindrischen Fadenreihe, welche  $2\pi y dy$  zur Basis,  $l-x$  zur Höhe hat, und deren Axe die Axe des Kegels ist, wird demnach ausgedrückt seyn durch:

$$2\pi y dy \cdot (l-x)\cos^2\varphi \dots\dots\dots (1)$$

und da  $y-r=x\tang\varphi$  und  $dy=\tang\varphi \cdot dx$  ist, geht dieser Werth über in:

$$2\pi(x dx \tang\varphi + r) \cdot \tang\varphi \cdot dx \cdot (l-x)\cos^2\varphi.$$

Dieses von  $x=0$  bis  $x=l$  integrirt giebt die lebendige Kraft, mit welcher sich alle diese in dem Kegelmantel  $aa'Abb'B$  enthaltenen Theilchen zu ersetzen streben:

$$\begin{aligned} &= 2\pi\cos^2\varphi\tang\varphi\int_0^l (lx\cdot\tg\varphi + r l - x^2\tg\varphi - rx)dx \\ &= \pi\cos^2\varphi\cdot l \cdot \frac{3rl + \tg\varphi l^2}{3}, \end{aligned}$$

und wegen  $\tg\varphi \cdot l = R - r$ :

$$= \pi\cos^2\varphi \cdot l \cdot \frac{3r(R-r) + (R-r)^2}{3} \dots\dots\dots (2)$$

Dieses ist die gesammte beschleunigende Kraft, mit welcher die in dem Kegelmantel enthaltene Masse alle in der oberen Oeffnung  $\pi r^2$  liegende Theilchen zu bewegen strebt. Die Kraft, mit welcher eins dieser Theil-

chen bewegt wird, erhalten wir sonach, wenn wir die Gröfse (2) mit  $\pi r^2$  dividiren. Nennen wir diese  $l_1$ , so ist:

$$l_1 = l \cos^2 \varphi \frac{(R-r)(R+2r)}{3r^2}.$$

Außerdem wirken die  $l$  senkrecht unter jedem, in dem Querschnitt  $\pi r^2$  liegenden, Theilchen auf dieses beschleunigend, eben so wie die  $h$  senkrecht darüber liegenden, so dafs wir für das Maafs derjenigen Kraft, welche jedes Theilchen in  $\pi r^2$  bewegt, eine Gröfse  $h_1$  erhalten als:

$$h_1 = h + l + l_1 \dots \dots \dots (4)$$

Hierzu kommt noch diejenige Druckhöhemehrung, welche die der oberen Mündung entfernten Schichten auf die ihr näheren, wegen der Mehrbewegung bewirken, und welche sich ganz wie in vorigem §. verhalten wird. Sey nämlich die Druckhöhe für irgend eine horizontale Schicht im Kegel  $ABab$ :

$$= h_1,$$

so ist die entsprechende Geschwindigkeit derselben:

$$v = \sqrt{2gh_1}$$

und die Ausflufsmasse für die Zeiteinheit:

$$m = \pi y^2 \sqrt{2gh_1} \dots \dots \dots (5)$$

Ihre lebendige Kraft  $\pi y^2 h_1$  theilt sie der nächsten Schicht  $\pi(y+dy)^2$  mit, so dafs die bewegende Kraft für jedes Theilchen derselben seyn wird:

$$= \frac{y^2 h_1}{(y+dy)^2}$$

die entsprechende Geschwindigkeit:

$$v' = \sqrt{2g \frac{y^2}{(y+dy)^2} h_1};$$

und sonach die erstrebte Ausflufsmenge für die Zeiteinheit:

$$m' = \pi(y+dy)^2 \sqrt{2g \frac{y^2}{(y+dy)^2} h_1} = \pi(y^2 + ydy) \sqrt{2gh_1}.$$

Betrachten wir diese Ausflussmenge je nach den beiden Theilen dieses Querschnittes:  $\pi y^2$  und  $2\pi y dy$ , so kommt auf den ersteren eine Masse:

$$\pi(y^2 - y dy) \sqrt{2gh_1} \dots\dots\dots (6)$$

und auf den zweiten eine Masse (vergl. §. 16 zu Anfang):

$$2\pi y dy \sqrt{2gh_1 \cos^2 \varphi} \dots\dots\dots (7)$$

wo  $h_1$  noch mit  $\cos^2 \varphi$  multiplicirt ist, wegen der Hemmung, welche die Kegelwand bewirkt. Von der Summe dieser respectiv so geänderten Theile wird aber nur der Theil unter No. 5 aus dem Querschnitt  $\pi y^2$  ersetzt, folglich findet in diesem Querschnitt  $\pi(y + dy)^2$  ein Mehrabflussbestreben statt:

$$= \pi y dy (2 \cos \varphi - 1) \sqrt{2gh_1};$$

die Geschwindigkeit, mit welcher sich diese Masse zu ersetzen strebt, erhalten wir durch Division dieser Gröfse mit dem Querschnitt  $\pi y^2$ , und zwar:

$$= \frac{dy}{y} (2 \cos \varphi - 1) \sqrt{2gh_1},$$

und somit ist die Kraft, mit welcher sie auf jedes Theilchen in  $\pi y^2$  wirkt:

$$= \frac{dy^2}{y^2} (2 \cos \varphi - 1)^2 \cdot h_1.$$

Diese Gröfse zwei Mal integrirt, und zwar von  $y=r$  bis  $y=R$ , giebt die Vermehrung der Kraft, mit welcher die Theilchen im ersten Querschnitt des Kegels  $\pi r^2$  bewegt werden:

$$h' = h_1 (2 \cos \varphi - 1)^2 \log \frac{r}{R} \equiv h_1 k;$$

dieser Werth, zu  $h$  addirt und alle diese Schlüsse wiederholt, giebt für den nächsten Zeittheil eine Vermehrung:

$$h'' = (h_1 + h') k \equiv h_1 (k + k^2).$$

So erhalten wir durch abermalige Wiederholung dieser Schlüsse für den dritten Zeittheil:

$$h''' = (h_1 + h'') k \equiv h_1 (k + k^2 + k^3)$$

u. s. f., bis nach unendlich langem Spiel dieser Kräfte eine Druckhöhevermehrung eingetreten ist:

$$h^{(\infty)} = h_1 (k + k^2 + k^3 + \dots k^{\infty}),$$

welche jedoch in endlicher, und zwar kurzer Zeit nahezu erreicht wird. Diese zu der ursprünglichen Druckhöhe addirt, giebt die Druckhöhe für die Ausflusgeschwindigkeit aus  $\pi r^2$ , ähnlich wie in §. 16:

$$h_1 + h^{(\infty)} = h_1 \frac{1}{1-k} = h_1 \frac{1}{1 - (2 \cos \varphi - 1)^2 \log \frac{r}{R}} \quad (I)$$

darinnen die Werthe von  $h_1$  und  $l_1$  aus Gleichung 3 und 4 eingesetzt, giebt die Kraft, von welcher die Geschwindigkeit im Querschnitt  $\pi r^2$  abhängt; und sonach ist diese Geschwindigkeit:

$$v = \sqrt{2g \left\{ h + l \left[ 1 + \cos^2 \varphi \frac{(R-r)(R+2r)}{3r^2} \right] \right\} \frac{1}{1 - (2 \cos \varphi - 1)^2 \log \frac{r}{R}}} \quad (II)$$

Z u s ä t z e.

## 22.

*Recapitulation.* Wir unterscheiden zwei Ursachen der Geschwindigkeit: 1) Masse der bewegenden Flüssigkeit, und 2) Vermehrung der Bewegung durch Vergrößerung der aufeinanderfolgenden Querschnitte. — Die Masse der bewegenden Flüssigkeit wirkt nur dann nach allen Seiten gleichmäfsig bewegend, wenn sie in Ruhe ist; ist sie jedoch in Bewegung, so wirkt sie vorzugsweise in der Richtung dieser Bewegung abermals auf andere Massentheilchen bewegend. Steht in schiefer Richtung ein festes Hindernifs dieser Bewegung entgegen, so zerlegt sich die Kraft nach den gewöhnlichen Gesetzen. —

Den Begriff einer derartigen Mittheilung der Bewegung und den Begriff einer Mittheilung durch Adhäsion umfaßte Venturi mit dem gemeinschaftlichen Namen: *Communication laterale*, ohne jedoch diese Definition zu geben.

Bernoulli hat diese Kraftzerlegung nicht berücksichtigt, sondern die Wirkung der bewegten Wassertheilchen ganz so betrachtet, wie die der ruhenden, daher seine Rechnung eine Ausflussmasse ergab, welche gleich dem Product aus dem größten Querschnitt des Ansatzkegels und der Geschwindigkeit, die abhängig ist von der Niveauhöhe über jenem Querschnitt. Nach unserer Bezeichnung wäre die Formel:

$$M = \pi R^2 \sqrt{2g(h+l)} \quad ^1)$$

Anmerkung. Bernoulli betrachtet hierher gehörige Erscheinungen in seiner *Hydrodynamica*, Sect. XII, und benennt die Theorie derselben: *Hydraulicostatica*. Seine Ansichten bewähren sich aber nur dann, wenn die Flüssigkeit als Masse wirkt, und nicht die Betrachtung der einzelnen Fäden erforderlich ist.

Im übrigen verweise ich auf das in §§. 17, 19 und 20 Gesagte.

### 23.

*Weitere Ausführung.* Wie in §. 18 ist auch hier noch hinzuzufügen, daß sich das Wasser beim Ausflus aus der Oeffnung  $\pi r^2$  zusammenzieht, oder vielmehr mit einer mittleren Geschwindigkeit ausliefert, die von einer geringeren Kraft abhängt, als diejenige ist, welche der Niveauhöhe  $h$  entspricht. Es muß also die Ausflusmenge so betrachtet werden, daß man für  $r$  den Halbmesser des zusammengezogenen Strahles einsetzt, von  $l$  die Entfernung  $e$  der größten Einschnürung des Strahles von der oberen Oeffnung abzieht, und aus diesen Größen  $\cos \varphi$  berechnet. Nennen wir  $e$  das Verhältniß des kleinsten Querschnittes des Strahles zur Oeffnung, so

1) Vergl. *Hydrodynamica*, Sect. III §. 23 und 24, so wie Sect. XII §. 12. Er fügt hinzu: „Gaeterum experientia docet, multum abesse quominus aquae per tubos a vase, cui implantati sunt, divergentes, tota sua velocitate, quamsi theoriae obtinere deberent, effluent“ etc.

erhielten wir auf diese Weise für die Ausflussmenge zufolge der Gleichung II §. 21:

$$M_1 = c\pi r^2 \sqrt{\left\{ 2g \left[ h + (l-e) \left( 1 + \frac{(l-e)^2(R-r\sqrt{c})(R+r\sqrt{c})}{[(l-e)^2 + (R-r\sqrt{c})^2]3r^2c} \right) \right] \right.} \\ \times \left. \left[ \frac{(l-e)^2 + (R-r\sqrt{c})^2}{(l-e)^2 + (R-r\sqrt{c})^2 - \left\{ 2(l-e) - \sqrt{(l-e)^2 + (R-r\sqrt{c})^2} \right\} \frac{1}{2} l_g \frac{r\sqrt{c}}{R}} \right] \right\}} \quad \text{(III)}$$

24.

*Verticale cylindrische Ansatzröhren.* Setzen wir in dieser Formel  $R=r$ , so erhalten wir die Ausflussmenge für verticale cylindrische Ansatzröhren:

$$M_2 = c\pi r^2 \sqrt{\left\{ 2g \left[ h + (l-e) \left( 1 + \frac{(l-e)^2 r^2 (1-\sqrt{c})(1+\sqrt{c})}{[(l-e)^2 + r^2 (1-\sqrt{c})^2] 3r^2 c} \right) \right] \right.} \\ \times \left. \left[ \frac{(l-e)^2 r^2 (1-\sqrt{c})}{(l-e)^2 + r^2 (1-\sqrt{c})^2 - \left\{ 2(l-e) - \sqrt{(l-e)^2 + r^2 (1-\sqrt{c})^2} \right\} \frac{1}{2} l_g \frac{r\sqrt{c}}{c}} \right] \right\}} \quad \text{(IV)}$$

Setzen wir hierinnen  $\sqrt{c}=1$ , so ergibt sich die Ausflussmenge aus verticalen cylindrischen Ansatzröhren, welche sich bei der Eimmündung in Form des zusammengezogenen Strahles erweitern:

$$M_3 = \pi r^2 \sqrt{2g(h+l-e)},$$

wie leicht vorauszusehen war.

25.

*Versuche.* Ausströmungsversuche aus Gefäßen, an deren horizontale Mündung verticale Ansatzröhren angefügt sind, finden sich u. a. bei Bernoulli, Venturi, Hachette u. s. w. in den angeführten Werken.

Es ist leicht einzusehen, daß dasselbe, was eine konisch divergirende Röhre thut, auch durch Verästelung einer ursprünglichen Ausflusssröhre, und zwar, wegen der vermehrten Adhäsion, in noch größerem Maassstabe geschehen muß. Bei Röhrenleitungen ist dieser Gegenstand von der höchsten Wichtigkeit, und, so weit meine Kenntniß reicht, noch nicht genugsam in Betracht gezogen. Um ein Beispiel aufzuführen, fanden die Vorgän-

ger des Jul. Frontinus einen Zufluss zu den Röhrenleitungen Roms von 12755 Quinarien, während Frontinus, nachdem in der Zeit die ursprüngliche Ableitungsröhre mehr und mehr verzweigt worden war, durch directe Messung einen Zufluss von 24413 Quinarien fand. Diese Abweichungen finden sich durch vorstehende Discussionen erklärlich, und brauchen nicht allein auf Sorglosigkeit bei den Messungen geschoben zu werden, wie Brandes in Gehler's physik. Wörterbuch, neue Ausg. Bd. V S. 530, thut.

Venturi hob zuerst die hydraulische Wichtigkeit des konisch divergirenden Ansatzrohres hervor, weshalb es nach ihm allgemein das *venturische* genannt wird. Doch war schon den Alten diese Eigenschaft bekannt. So erzählt Frontinus, es wäre in Rom Gesetz gewesen, dafs, wer sich das Recht erkaufte, aus den öffentlichen Aquaducten Wasser zu beziehen, seine Ableitungsröhren innerhalb 50 Fufs nicht habe von weiterem Kaliber ausführen lassen dürfen, als das der erkauften Oeffnung war.

Bei diesen Untersuchungen habe ich den Druck des umgebenden Medium nicht berücksichtigt, da er im Allgemeinen, wenigstens bei Versuchen in der atmosphärischen Luft, gleich stark auf das Niveau und auf die Oeffnung wirkt, sich also compensirt. Die grösste Genauigkeit würde verlangen, die Differenz des Barometerdrucks an der Oeffnung und an der Oberfläche zur Druckhöhe zu addiren.



### III. Ueber die Wirkung zwischen schwefliger Säure und Zink oder Eisen, und über die Zusammensetzung der daraus hervorgehenden Producte; vom Dr. Koene.

Professor an der Universität zu Brüssel.

Das Vorkommen des Schwefels im freien Zustande, der Gebrauch, den man von ihm unter verschiedenen Umständen zu machen gewußt hat, und die Leichtigkeit, mit welcher er sich an der Luft entzündet, sind Eigenthümlichkeiten, die uns erlauben in das höchste Alterthum hinaufzusteigen, um zum Zeitpunkt der Entdeckung der schwefligen Säure zu gelangen. Nichts destoweniger ist das Studium dieser merkwürdigen Verbindung von den alten Chemikern vernachlässigt worden; denn vor Stahl kannte man sie nur ihrem Daseyn nach, und selbst dieser Gelehrte hat uns nur einige Beobachtungen über die Verbindung derselben mit Kali hinterlassen, eine Verbindung, die bis zur Zeit der antiphlogistischen Chemie den Namen Stahl's *schwefliges Salz* führt.

Berthollet war der Erste, welcher die schweflige Säure, sowohl rücksichtlich ihrer Bildung als in Bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersuchte. Dieser gelehrte Chemiker beschrieb in einer 1789 veröffentlichten Abhandlung die merkwürdigsten Eigenschaften, welche beim damaligen Zustande der Wissenschaft an dieser Säure zu ermitteln waren. Besonders hatte die Wirkung, welche Zink und Eisen auf eine wäßrige Lösung dieser Verbindung ausüben, seine Aufmerksamkeit auf sich gezogen. »Das Zink, sagt Berthollet, giebt zu einer Wasserstoff-Entwicklung Anlaß; allein das Eisen löst sich ohne Gasentwicklung. Beide Lösungen setzen, wenn sie concentrirt sind, weiße

Salze ab, welche schweflige Säure entweichen lassen, wenn man sie mit Schwefelsäure übergießt. Die Wirkung derselben Säure auf die Eisenlösung veranlaßt außer der Entwicklung von schwefliger Säure, zugleich eine Ausscheidung von Schwefel. Aus der Zinklösung dagegen schlägt sich unter denselben Umständen kein Schwefel nieder. Diese Eigenschaften entspringen daraus, daß das Eisen sich auf Kosten des Sauerstoffs der schwefligen Säure oxydirt, während die Oxydation des Zinks durch Verbindung dieses Metalles mit dem Sauerstoff des Wassers erfolgt, was übrigens auch aus der Wasserstoffentwicklung hervorgeht. Was den Schwefel betrifft, welcher sich aus der Eisenlösung niederschlägt, so entsteht er aus der Zersetzung des schwefligsauren Salzes, welches den Schwefel in Lösung enthielt<sup>1)</sup>.

Diese Beobachtungen sind richtig, bis so weit, als die Zinklösung, so gut wie die Eisenlösung, bei der Behandlung mit Schwefelsäure einen Niederschlag von Schwefel giebt. Doch schlägt sich der Schwefel aus der ersten Lösung in geringerer Menge nieder als aus der zweiten, wenn das Zink bei Zutritt der Luft auf die Elemente der schwefligen Säure einwirkt. Ohne Zweifel ist es dieser Umstand, so wie die aus der Wasserstoff-Entwicklung hervorgehende theoretische Betrachtung, welche beirug Berthollet irre zu leiten.

Wie dem auch sey, so darf man doch sagen, daß die späteren Arbeiten über den in Rede stehenden Gegenstand nichts zum Fortschreiten der Wissenschaft beigetragen haben, und daß es eigentlich erst Berzelius war, der eine genügende Erklärung von den Erscheinungen gab, die Berthollet ein halbes Jahrhundert zuvor beobachtet hatte.

In der That, befragen wir die Geschichte, so finden wir, daß unter den Chemikern, die sich speciell mit dem Studium der schwefligen und unterschwefligen Säure

1) *Ann. de chimie, T. II p. 54.*

befafsten, Fourcroy, Vauquelin und Herschel jun., nächst Berthollet, den obersten Rang einnehmen. Die beiden ersten Chemiker haben über die schwefligsauren Alkalien und alkalischen Erden eine schöne Abhandlung veröffentlicht <sup>1)</sup>, und die trefflichen Beobachtungen des Hrn. Herschel über mehre unterschweifligsaure Salze sind allbekannt; allein keiner dieser Chemiker hat die Frage über die Wirkung zwischen schwefliger Säure und Zink oder Eisen aufgeklärt. Auch herrscht in Betreff der Theorie dieser Reaction die größte Meinungsverschiedenheit unter den Chemikern. Sehen wir nämlich, was Berzelius in seinem Lehrbuch der Chemie im Artikel: schweflige Säure, sagt.

»Das Zink oder das Eisen verwandelt bei seiner Oxydation zwei Drittel der schwefligen Säure in unterschweiflige Säure, die sich mit der Hälfte des erzeugten Oxyds verbindet, während das übrige Drittel der schwefligen Säure sich mit der anderen Hälfte desselben Oxyds vereinigt.«

Nach Thénard tritt die ganze Menge der mit Zink oder Eisen in Berührung stehenden schwefligen Säure die Hälfte ihres Sauerstoffs an diese Metalle ab, und giebt sonach Anlaß zu Entstehung von unterschweifligsauren Salzen ( $RO + SO$ ), die der französische Chemiker als neutrale Salze betrachtet. — Diese Ansicht von den schwefligsauren Salzen des Zinks und Eisens stimmt nicht überein mit der, nach welcher die Salze ( $RO + 2SO^2$ ) neutrale Salze seyn würden; denn wenn man zur Beurtheilung des Verbindungsgrades nur die absolute Neutralität in Betracht zieht, würden die Salzverbindungen ( $RO + SO^2$ ) eher neutrale seyn, als die: ( $RO + SO$ ). Dennoch bildet diese Erklärung, wegen ihrer Einfachheit, eine hinreichend wichtige Theorie, daß man sie mit der des Herrn Berzelius in Parallele stellen kann, obwohl die Theorie des schwedischen Chemi-

1) *Ann. de chimie*, T. XXIV p. 229.

kers mehr mit den bei dieser Reaction auftretenden Erscheinungen übereinstimmt.

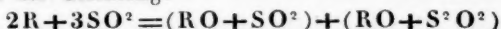
Was diese Erörterung besonders interessant macht, sind die theoretischen Betrachtungen von hohem Belange, welche in dieser Beziehung ein durch die Originalität seiner Ideen und die Kühnheit seiner Speculationen ausgezeichneter Chemiker eröffnet hat. Dieser Chemiker ist Hr. Persoz, der in seinem Werke: *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*, die neusten und harmonischsten Ansichten über die Constitution der Körper aufgestellt hat. Um nichts von dem Haupttheile seiner Theorie der Wirkung von Zink und Eisen auf eine wässrige Lösung der schwefligen Säure zu übergehen, will ich hier seine eigenen Ausdrücke anführen:

»Das in Wasser gelöste schweflige Gas, mit Zink und Eisen zusammengebracht, löst diese Metalle ohne irgend eine Gasentwicklung. Die gehörig eingengte Flüssigkeit giebt Krystalle von Salz-Ausehen, aus welchen man die Metalle oxydirt wieder abscheiden kann. Da diese Metalle nur im oxydirten Zustande aus dieser Lösung abgeschieden werden, so hat man geschlossen, daß sie sich mit der schwefligen Säure in Gegenwart von Wasser nur verbinden, indem sie diese Säure zersetzen und ihr die Hälfte ihres Sauerstoffs entziehen. Allein diese Schlusfolge beweist nicht, daß die schweflige Säure reducirt worden sey. Hat man je gesagt, daß das Chlor, das Brom und das Jod, welche man als einfache Körper betrachtet, ihren Sauerstoff an das Zink und Eisen abtreten, weil sie, wie das schweflige Gas, in Gegenwart von Wasser, diese Metalle ohne Wasserstoff-Entwicklung auflösen und salzartige Verbindungen bilden, aus welchen man auch, mittelst einer Salzbase, die Metalle oxydirt erhält? Gewiß nicht; und man wird bei der Wahrheit bleiben, wenn man ganz einfach annimmt, daß eine directe Verbindung vom Chlor, Brom und Jod mit dem Zink und Eisen stattgefunden hat.«

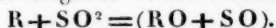
»Es scheint uns, dafs man noch beim Wahren bleibe, wenn man dem schwefligsauren Gase, obwohl es zusammengesetzt ist, das Vermögen beilegt, die Rolle eines einfachen Körpers zu spielen, sich wie Cyan zu verhalten, und dem Chlor, Brom und Jod vergleichbar zu seyn. In der That verhält es sich wie sie zu den Metalloiden und *Metallen*, und, mit diesen letzteren in Verbindung gebracht, bildet es binäre salzartige Verbindungen, die sich ihrerseits unter einander verbinden können, um Verbindungen analog den Bromo-, Chloro-, Jodo- und Cyano-Salzen zu erzeugen.«

Hier hat man also drei Theorien, um ein und dasselbe Phänomen zu erklären. Jede von ihnen bietet einige Vorzüge dar; die eine hat den directen Versuch für sich, die andere die einfache Erklärung, mit welcher die dritte noch die Analogie vereint. Um diese verschiedenen Probleme zu lösen, wollen wir die Theorien dieser drei Chemiker zergliedern, und zuvörderst untersuchen, welche dieser drei Theorien den Anforderungen des Beobachters am besten entspreche.

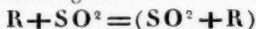
Nach Hrn. Berzelius geschieht die Reaction gemäß der Gleichung:



In der Hypothese des Hrn. Thenard kann man den Versuch auf folgende Weise erklären:



Endlich läfst sich für die Theorie des Hrn. Persoz folgende Formel geben:



Beim Anblick dieser drei Gleichungen bemerkt man:

1) Dafs das Verhältnifs zwischen den elektro-positiven Elementen in der ersten gleich 2 : 3 ist, während es wie 1 : 1 in den beiden letzten ist.

2) Dafs nach der ersteren ein schwefligsaures und ein unterschwefligsaures Salz entsteht, was die beiden andern nicht angeben.

3) Dafs das unterschwefligsaure Salz, welches nach der ersteren Hypothese entsteht, zwei Mal so viel Schwefel enthält als das Salz von Hrn. Thénard oder das von Hrn. Persoz.

Hienach ist die erste zu lösende Frage die: *welches Verhältnifs zwischen den elektro-positiven Elementen der Producte dieser Reaction bestehe?*

Ist dieß Verhältnifs wie 1 : 1, so würde die Theorie des Hrn. Berzelius nicht richtig seyn. Ist es wie 2 : 3, so gälte dasselbe von den Hypothesen der HH. Thénard und Persoz. Ist endlich dieß Verhältnifs weder 1 : 1 noch 2 : 3, so wäre keine dieser Theorien zulässig.

Wenn der Versuch zu dem einen oder andern dieser drei Fälle pafst, ist es wesentlich, die die Reaction begleitenden Phänomene in Rechnung zu ziehen, um sich zu versichern, ob man mittelst der Theorie, die der Aufgabe am besten entspricht, bis zur ersten Ursache der entstandenen Erscheinungen zurückgehen könne.

Man sieht, dafs diese Untersuchungen zur Kenntnifs von Verbindungen führen müssen, deren Daseyn man zwar vermuthet, aber bisher niemals isolirt hat. In der That, wenn die Theorie des Hrn. Berzelius richtig ist, mufs man suchen das schwefligsaure und unterschwefligsaure Eisen- und Zinksalz zu isoliren. Ist es die Theorie des Hrn. Thénard, welche der Beobachtung am besten entspricht, so wird man die basischen unterschwefligsauren Salze finden, die man noch nicht kennt. Und was die Theorie des Hrn. Persoz betrifft, so wird man, wenn sie den Bedürfnissen der Wissenschaft genügt, dahin gelangen, das Daseyn der beiden, der Schwefelsäure entsprechenden Verbindungen ( $\text{SO}^2 + \text{Fe}$ ) und ( $\text{SO}^2 + \text{Zn}$ ) nachzuweisen.

Ehe ich den von mir bei den Analysen befolgten Gang auseinandersetze, will ich die im ersten Theil meiner Arbeit mir aufgestoßenen Schwierigkeiten angeben,

um zu zeigen, welche Vorsichtsmafsregeln bei der Analyse der schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze zu nehmen seyen.

Erhitzt man Kupferblech mit concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte, an deren Hals eine rechtwinklig gebogene Röhre angesetzt ist, die in eine, etwas Wasser enthaltende Flasche mit zwei Tubulaturen hinabgeht; fügt man in die zweite Tubulatur eine gebogene Röhre, die in ein mit Wasser gefülltes Gefäfs taucht, auf dessen Boden sich gekörntes Zink befindet, so entwickelt sich reine schweflige Säure. Die Flüssigkeit färbt sich sehr dunkelgelb; es bildet sich etwas Wasserstoff, und die Temperatur steigt, wenn die schweflige Säure sich in einem ununterbrochenen Strome entwickelt. Bald hernach entwickelt die Flüssigkeit einen starken Geruch nach schwefliger Säure, während sie sich entfärbt. Schüttelt man sie ab und zu, so sättigt sich die Flüssigkeit, und die Operation ist nach einiger Zeit vollendet. In einem verschlossenen Gefäfs einige Tage sich selber überlassen, entfärbt sich die Flüssigkeit, immer noch in Contact mit Zink, fast vollständig, und wenn man sie von Zeit zu Zeit umschüttelt, geht der gröfste Theil der freien Säure Verbindungen ein. Es bleibt indess ein beträchtlicher Theil dieser Säure ungebunden; selbst nach Verlauf zweier Monate hat die Flüssigkeit den Geruch nach derselben behalten, wenn man nicht die Vorsicht getroffen hat, von Woche zu Woche frisches Zinkblech hineinzustellen.

Untersucht man das Zink, so findet man es mit einer Salzsubstanz inkrustirt. Wäscht man dieses Salz ab und behandelt es mit verdünnter Schwefelsäure, so verschwindet es augenblicklich, ohne Hinterlassung der geringsten Spur von Schwefel und ohne alle Trübung. Zugleich entwickelt sich schweflige Säure. Was das Zink

betrifft, so giebt es durch Wirkung der verdünnten Schwefelsäure zu einer reichlichen Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas Anlaß.

Die Flüssigkeit verbreitet die meiste Zeit über einen Geruch nach schwefliger Säure, wenigstens wenn man nicht die oben angezeigte Vorsicht getroffen hat. Indefs, wenn auch die Flüssigkeit keinen Geruch mehr ausstößt, darf man daraus nicht schliessen, daß sie keine freie Säure mehr enthalte; denn man braucht sie nur im Vacuum oder in einer Retorte zum Sieden zu bringen, um sich augenblicklich vom Gegentheil zu versichern.

Die Entwicklung der schwefligen Säure, die man in diesem Falle beobachtet, ist begleitet von der Bildung eines weissen Pulvers, analog dem, welches sich auf die Metallplatten absetzt. Die qualitative Analyse ergab, daß dieses Pulver wesentlich aus schwefligsaurem Zinkoxyd besteht; es war daher wichtig dasselbe quantitativ zu zerlegen, um sich eine Richtschnur bei dieser Arbeit zu verschaffen. Es ist dieses Sulfid, welches sich absetzt beim Sieden, dessen man sich zuerst bediente, um die Zusammensetzung zu kennen.

Bekanntlich besteht die Zerlegung eines solchen Salzes darin, daß man die Menge der Basis und der Säure bestimmt, erstere im wasserfreien Zustande, letztere als schwefelsauren Baryt, d. h. das schwefligsaure Salz muß in ein schwefelsaures verwandelt werden, ehe man zur quantitativen Analyse schreitet.

Zu dieser Verwandlung sind verschiedene Reagenzien in Vorschlag gebracht, und, wie es scheint, kann man zur Analyse der meisten schwefligsauren Salze unterschiedslos Chlor, Königswasser, rauchende Salpetersäure, Salpeter oder chloresaures Kali anwenden. Allein da das Chlor und das Königswasser nur indirect oxydiren, so entspringt aus der Reaction dieser Körper beständig Chlorwasserstoffsäure, die in Gegenwart eines Salzes, aus welchem sie die Säure austreiben kann, sicher-



lich nicht unthätig bleibt. Es müßte also das Chlor im Laufe der Operation nur die durch die Chlorwasserstoffsäure frei gemachte schweflige Säure oxydiren, und überdies die gebildete Schwefelsäure passiv bleiben, wenn man nicht Spuren von schwefliger Säure verlieren soll. Da dieß nicht der Fall ist, so muß man einen desto beträchtlicheren Verlust an schwefliger Säure erleiden, als die Oxydation langsamer geschieht. Gebraucht man rauchende Salpetersäure, so können, obwohl die Oxydation durch dieses Reagenz direct bewirkt wird, ähnliche Erscheinungen eintreten, was noch nicht recht festgestellt ist. Es bleiben also nur salpetersaures und chlor-saures Kali, hinsichtlich deren sich freilich auch Vermuthungen hegen lassen, ohne daß man jedoch mit Gewißheit voraussehen kann, was geschehen wird. Aus diesem Grunde habe ich mich des Salpeters bedient, um die Substanz zum Behufe der Analyse in schwefelsaures Salz zu verwandeln. Die Analyse wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren angestellt.

1,005 gaben 0,497 Zinkoxyd und 1,073 schwefelsaures Kali. Das Wasser wurde durch den Unterschied bestimmt; mithin bestand die Substanz aus:

		Chemisches Verhältniß.	
Zinkoxyd	0,479	0,000951	4
Schweflige Säure	0,295	0,000731	3
Wasser	0,231	0,002054	7.

Zunächst bemerkt man, daß das chemische Verhältniß, ausgedrückt durch die Zahlen  $4\text{Zn}$ ,  $3\text{S}$ ,  $7\text{H}$  nicht strenge genau ist. Allein Jeder, der die Analogie zu Hülfe zieht, wird, wie mir scheint, die Ursache des Unterschiedes wohl einem Beobachtungsfehler zuschreiben, denn die Zusammensetzung kann ausgedrückt werden durch die Formel  $(\text{ZnH} + 3\text{ZnSH}^2)$ , welche der für die gewöhnliche weiße Magnesia  $(\text{MgH} + 3\text{MgCH}^2)$  ähnlich ist. Bekanntlich haben die Säuren dieser beiden Salze

eine gewisse Aehnlichkeit in Bezug auf ihr Sättigungsvermögen und zwischen den Basen beider Salze herrscht ebenfalls eine große Analogie, auch lagern sich diese beiden ternären Verbindungen bei ziemlich hoher Temperatur aus ihren Lösungen ab, alles Umstände, welche dazu beitragen, das Zinksalz als analog dem Talksatz zu betrachten. Indefs, wenn dem so wäre, könnte man erwarten, daß das schweflige saure Eisenoxydul, welches sich unter denselben Umständen absetzt, ebenfalls schweflige Säure verliere, und solchergestalt zu einer bestimmten Verbindung Anlaß gäbe. Allein die Resultate der mit Salpeter gemachten Analyse waren diesen theoretischen Betrachtungen nicht günstig; es muß also nothwendig das Sulfit entweder keine bestimmte Verbindung seyn, oder während der Oxydation eine gewisse Menge schwefliger Säure verlieren. Was das schweflige saure Zinkoxyd betrifft, so besteht es wirklich aus zwei unterschiedlichen Theilen, einem schweren und krystallinischen, und einem leichten, pulverförmigen <sup>1</sup>). Das schweflige saure Eisenoxydul dagegen erscheint unter der Gestalt eines schweren krystallinischen Pulvers von grauer Farbe. Es war daher wohl zu vermuthen, daß der Salpeter ein unvollkommenes Oxydationsmittel dieser Sulfite sey, und dieß bestätigte die Analyse des schwefligsauren Eisen-

- 1) Ich habe mich später überzeugt, daß dieses leichte Pulver fast alleinig aus Zinkoxyd besteht. Es entsprang aus der Zersetzung, die eine Portion des Sulfits durch zu lange Wirkung der Wärme erlitten hatte. Das unterschweflige saure Zinkoxyd setzt sich beim Sieden der wässrigen Lösung nicht ab, wie es das schweflige saure thut, und daher mußte die Temperatur nothwendig steigen, während die Flüssigkeit sich concentrirte. Dieser Uebelstand zeigt sich nicht, wenn man die Flüssigkeit nur auf zwei Drittel eindampft; die schwefligsauren Salze von Zinkoxyd und Eisenoxydul sind ziemlich stabil. Ich erwähne aller dieser Einzelheiten, damit Jeder sich überzeugen könne, bis zu welchem Punkt das Resultat der Analyse eines nicht homogenen Körpers zu Irrthum führen kann, wenn man das zufällig von dieser Analyse gegebene chemische Verhältniß auslegt.

oxyduls wirklich späterhin, denn auf hundert der Substanz fand ein Verlust von sechs an schwefliger Säure statt <sup>1</sup>). Man kann sich übrigens direct durch den Geruch überzeugen, welchen außerordentlichen Verlust man erleidet, besonders zu Anfang der Operation, d. h. wenn das Sulfit sich zersetzt, ehe der Salpeter geschmolzen ist.

Hiernach kann das salpetersaure Kali nicht als Oxydationsmittel von Körpern dienen, die sich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts dieses Salzes entwickeln. Alles liefs glauben, dafs dem bei chlorsau-rem Kali eben so sey. Es blieb also nur das Königswasser, das Chlor und die rauchende Salpetersäure zu betrachten übrig. Allein das Königswasser ist ein Oxydationsmittel von gleicher Gattung wie das Chlor. Wenn das eine nicht zu diesem Bestimmungsmittel dienlich ist, kann man kaum zu dem andern Zutrauen haben. Deshalb habe ich mich zuvörderst des ersteren dieser Reagenzien bedient.

Das zur Analyse angewandte schwefligsaure Zinkoxyd war von derselben Zusammensetzung wie das, welches mittelst Salpeter zerlegt worden war. Diefs Salz gab: 0,265 Zinkoxyd, 0,61 schwefelsauren Baryt und 0,02 Schwefel. Dieser Schwefel rührte her, wie man weiterhin sehen wird, von der Zersetzung, die das unterschwefligsaure Zinkoxyd erleidet, in Folge des Temperaturgrades, auf welchen die Flüssigkeit bei zu lange fortgesetztem Sieden gelangt.

Es war daher nicht möglich, die Genauigkeit dieser Analyse zu beurtheilen, und um über den wichtigsten Theil dieser Arbeit nichts zu wünschen übrig zu lassen, analysirte ich die schwefligsauren Salze des Zinkoxyds und Eisenoxyduls, die sich auf den, mehre Tage in der wäsrigen Lösung von schwefliger Säure stehen

1) Die Zerlegung von 0,55 des schwefligsauren Eisenoxyduls hatte gegeben: 0,59 schwefelsauren Baryt = 0,162 schweflige Säure. Nach dieser Rechnung hätte man erhalten müssen: 0,193 Säure.

gelassenen Platten von Zink und Eisen abgesetzt hatten. Die Oxydation derselben geschah durch tropfenweises Aufgießen von Königswasser. So wurden folgende Resultate erhalten:

		Gefunden.	Berechnet.
Zinkoxyd	Zn	60,15	55,65
Schweflige Säure	S	39,85	44,35.
Eisenoxydul	Fe	58,16	52,27
Schweflige Säure	S	41,84	47,73.

Als man die zur Oxydation einer anderen Portion schwefligsauren Eisenoxyduls dienende Menge von Königswasser auf einmal wirken liefs, erhielt man:

Eisenoxydul	Fe	53,85	52,27
Schweflige Säure	S	46,15	47,73.

Hieraus folgt, dafs das Königswasser ebenfalls nicht zur Oxydation der schwefligsauren Salze dienen kann, da man, wie man sich auch benehmen möge, um ein gutes Resultat zu erlangen, einen Verlust an schwefliger Säure erleidet.

Es bleibt also noch die rauchende Salpetersäure. Die Resultate der Proben, die ich machte, um den mit diesem Reagenz, als Oxydationsmittel angewandt, zu erreichenden Grad von Genauigkeit zu ermitteln, waren sehr befriedigend. Wenn es sich jedoch um die Oxydation einer Substanz handelt, die, wie das schwefligsaure Eisenoxydul und Zinkoxyd, eine grofse Menge Sauerstoff erfordert, so ist in Bezug auf diese Säure zu bemerken, dafs man sie nur tropfenweise auf die zu oxydirende Substanz schütten mufs, um einen Verlust an Schwefel zu vermeiden, den die augenblickliche Gasentwicklung veranlassen könnte. Die Oxydation der unterschwefligsauren Salze erfolgt so heftig, dafs man immer einen Verlust erleidet, wenn die Operation zu rasch ge-

geschieht, und dieser Verlust kann zuweilen bedeutend genug werden, wie man aus folgendem Resultat ersieht, welches mittelst eines rasch in schwefelsaures Salz verwandelten unterschwefligsauren Zinkoxyds erhalten wurde:

Chemisches Verhältniß.			
Zink	Zn	1,135	0,28
Schwefel	2S	0,865	0,43.

Die Oxydation eines anderen Hyposulfits als eines von einem Alkali oder einem Oxydul, das in Sesquioxyd übergeführt werden kann, darf indess auch nicht zu langsam geschehen, weil zu befürchten steht, daß ein Theil der gebildeten Schwefelsäure das nicht oxydirte unterschwefligsaure Salz zersetze.

Untersuchung über die Producte der Wirkung des Zinks.

Aus dem Bisherigen hat man ersehen, daß wenn man schweflige Säure in Wasser treten läßt, auf dessen Boden gekörntes Zink liegt, die Flüssigkeit sich sehr dunkelgelb färbt, daß sie sich erwärmt, wenn die Reaction zu lebhaft ist, daß sich Wasserstoff entwickelt, daß sich mit der Zeit schwefligsaures Zinkoxyd auf die Oberfläche des Metalls absetzt, und daß das Zink durch seinen Contact mit der schwefligen Säure die Eigenschaft erlangt, bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Nothwendig mußten fernere Versuche gemacht werden, um zu sehen, ob diese Erscheinungen auch mit wässrigen Lösungen von schwefliger Säure in anderen Concentrationsgraden stattfinden.

Zu dem Ende wurde bei 13° C. eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure bereitet, um sie zu verschiedenen Versuchen zu gebrauchen.

a) Ein Theil dieser Lösung, mit kleinen, wohl polirten Platten von destillirtem Zink zusammengebracht, erzeugte die oben beschriebenen Erscheinungen.

b) Ein anderer Theil, mit seinem Volum an Was-

ser verdünnt und eben so behandelt, gab dieselben Erscheinungen, bis auf die Temperatur, die niedriger war.

c) Verdünnt mit dem Vierfachen Volum Wasser und mit Zink in Berührung gesetzt, gab die Lösung keine merkliche Temperatur-Erhöhung, aber dessen ungeachtet dieselben Erscheinungen.

d) Tauchte man in Wasser von 50° C. ein Fläschchen, welches die zum Versuche *a* angewandten Substanzen enthielt, und stellte dann über den Hals ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas, so erhielt man Wasserstoff, dessen Volum etwas geringer zu seyn schien als das, welches dasselbe Fläschchen, gefüllt mit derselben sauren Lösung, bei 14° C. gab. Diefs rührt davon her, dafs im ersteren Fall eine gewisse Menge schwefliger Säure aus dem Fläschchen in das Reagenzglas entwichen ist. Wenn indess, wie Hr. Berzelius annimmt, die Wasserstoff-Entwicklung aus der Temperatur-Erhöhung entspringt, so würde im ersten Fall weit mehr gebildet worden seyn als im zweiten. Ueberdies entwickelten sich im Versuche *c*, wo die Reaction nur langsam geschah, beständig kleine Gasblasen.

e) Dasselbe Metall, zwei Mal destillirt und wie vorhin behandelt, gab dieselben Erscheinungen; allein die Gasentwicklung war fast unmerklich.

Reines Zink, durch Reduction des Oxyds dieses Metalls erhalten, verhält sich wie das im vorigen Versuch; daraus ist der Schluß erlaubt, dafs die Wasserstoff-Entwicklung nicht alleinig von fremdartigen Metallen herrührt, obwohl sich in den beiden letzten Versuchen nur eine unbestimmbare Menge Gas mit einem Gramm Metall entwickelte <sup>1)</sup>.

1) Setzt man ein inniges Gemenge von kohlensaurem Zinkoxyd und thierischer, mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure ausgewaschener Kohle eine Stunde lang der stärksten Hitze eines kleinen Reverberirofens aus, so wird blofs die Hälfte des Oxyds reducirt, und das Zink erscheint in Gestalt sehr kleiner harter Thränen, die bei

Dieses festgestellt, handelte es sich nun darum, zu wissen, was die Producte der Reaction seyn.

Die erste zu lösende Frage ist: Welches Verhältniß zwischen den elektro-positiven Elementen dieser Producte, zusammengenommen, bestehe? Um dieses Verhältniß genau zu finden, muß nothwendig nichts verloren gehen und kein fremder Körper in der Flüssigkeit seyn. Nun setzt sich, bei etwas verlängerter Einwirkung des Zinks auf die saure Lösung, schwefligsaures Zinkoxyd auf die Oberfläche dieses Metalls ab. Ueberdies enthält die Lösung, vor der Ablagerung dieses Salzes, eine große Menge freier Säure, vermöge welcher das schwefligsaure Salz gelöst bleibt. Diese freie Säure kann nicht durch Wärme ausgetrieben werden, denn sie besitzt zu den gebildeten Salzen eine sehr große Verwandtschaft, und will man sie davon trennen dadurch, daß man die Flüssigkeit längere Zeit in einer Retorte siedet, so tritt ein Moment ein, bei welchem die Producte sich zu zersetzen anfangen, so daß man weder an dem Geruch noch an dem Lackmuspapier einen Führer hat, durch den man sich versichern kann, ob freie Säure entwickelt sey. Will man die freie Säure dadurch fort-schaffen, daß man der Lösung von Zeit zu Zeit Zink-platten hinzufügt, so ist es äußerst schwierig, wo nicht unmöglich, das schwefligsaure Zinkoxyd, mit dem die Platten übrindet sind, ohne Verlust zu sammeln; und selbst dann findet man noch, daß die Lösung, obwohl sie nach zwei Monaten keinen Geruch mehr ausstößt, eine beträchtliche Menge freier Säure enthält, die sich versteckt findet, ich weiß nicht wie. In der That, wenn man eine solche Flüssigkeit im Vacuo abdampft, gewahrt man eine unzweideutige Gasentwicklung, und sobald die

Dunkelrothglühhitze unschmelzbar sind. In eine Kugelhöhre gebracht, und über der Weingeistlampe in einem Wasserstoffstrom erhitzt, beginnt das Metall, durch Wirkung des steten Gasstroms, schon sich zu verflüchtigen, wann es noch im starren Zustande ist.

Flüssigkeit auf die Hälfte eingedampft ist, beginnt das Gas sich in Gestalt von Blasen zu entwickeln.

Wenn man dann, gegen die Mitte der Operation, die Reaction unterbricht, um zu verhüten, daß das schweflige Zinkoxyd sich auf das Metall ablagere, und wenn man darauf die Lösung im Vacuo dem Absorptionsvermögen einer großen Fläche concentrirter Schwefelsäure aussetzt, so erhält man offenbar alle Producte der Reaction im Zustande der Reinheit, wohl verstanden, wenn man bei Ausschluss der Luft operirt hat, denn bei Zutritt dieses Gases bildet sich eine reichliche Menge von schwefligsaurem Salz.

Gießt man nämlich eine Lösung von schwefliger Säure auf Zink, das in einer Schale enthalten ist, unterbricht man die Operation, sobald die Flüssigkeit anfängt sich zu entfärben, und dampft dieselbe im Vacuo ab, so erhält man ein anderes Resultat als im Fall die Reaction in einem hermetisch verschlossenen Fläschchen geschieht. Die Resultate nachfolgender vier Analysen werden zeigen, daß dem wirklich so ist. Die beiden ersten wurden erhalten mittelst der Producte, die unter Zutritt der Luft bereitet worden waren; die beiden andern kommen von einer Reaction, die in einer verschlossenen Flasche vor sich ging.

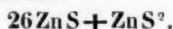
	I.	II.	III.	IV.
Zinkoxyd	0,250	0,189	0,330	0,411
Schwefelsauren Baryt	0,690	0,553	1,040	1,300
Schwefel			0,023	0,024.

Sucht man mittelst dieser Zahlen die relativen Mengen von Zink und Schwefel, als den elektro-positiven Elementen beider Salze (des schwefligsauren und des unterschwefligsauren), so hat man alles, um das chemische Verhältniß dieser Salze zu finden. Die beiden ersten Analysen geben:



	I.	II.	Mittel.	Chem. Verhältniß.	
Zink	65,57	66,23	65,90	0,163	27
Schwefel	34,33	33,77	34,05	0,169	28

entsprechend der Formel:



Die beiden letzten Analysen führen zu den Zahlen:

	III.	IV.	Mittel.	Chem. Verhältniß.	
Zink	61,39	61,83	61,61	0,153	4
Schwefel	38,61	38,17	38,39	0,192	5

entsprechend der Formel:



Ehe man Schlüsse aus beiden Resultaten zieht, muß man wissen, ob die Ursache dieser Verschiedenheit von der Mitwirkung des Sauerstoffs im ersten Fall oder von dem Druck im zweiten abhängt.

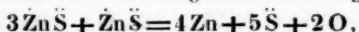
Um diese Ursache kennen zu lernen, liefs ich in einer Atmosphäre von Kohlensäure Zink auf eine Lösung von schwefliger Säure einwirken. Die Producte der Reaction waren: 0,5 Zinkoxyd = 0,4 Zink; 1,5 schwefelsauren Baryt = 0,22 Schwefel, ausserdem 0,032 nicht oxydirten Schwefel, Daraus:

Zink	61,35
Schwefel	38,65.

Hieraus folgt 1) dafs, wenn die Operation bei Zutritt der Luft geschieht, eine reichliche Absorption von Sauerstoff stattfindet, und 2) dafs, wenn sie unter Ausschluss dieses Gases geschieht, drei Aequivalente schwefeligs saures Salz gegen ein Aequivalent unterschwelligsaures gebildet werden.

Indefs, wenn die Resultate der beiden letzten Analysen richtig seyn sollen, so muß man mittelst der Formel, zu welcher sie führen, die Phänomene erklären können, die man bei der Bildung der durch diese Formel dargestellten Verbindungen wahrnimmt, und wenn man in Gedanken diese Verbindungen auf ihren ursprüng-

lichen Zustand zurückführt, muß weder Gewinn noch Verlust stattfinden. Nun zeigt die Gleichung:

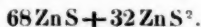


dafs ein Rest von zwei Aequivalenten Sauerstoff bleibt, herrührend entweder von Wasser oder von schwefliger Säure. Wenn dieser Sauerstoff vom Wasser herrührt, muß sich während der Operation eine reichliche Menge Wasserstoff entbinden. Wenn es die schweflige Säure ist, die ihn erzeugt hat, so muß man in der Flüssigkeit den Schwefel dieser Säure finden. Wasserstoff entwickelt sich fast nicht, wenn man reines Zink anwendet, oder wenigstens ist die Menge des entstehenden so klein, dafs sie auf Spuren zurückkommt; allein es entsteht auf der Oberfläche des Metalls beständig Schwefelzink, und hierin hat man den Schwefel wieder zu finden.

Zinkblättchen wurden in eine kleine, mit einer Lösung von schwefliger Säure gefüllte Flasche gethan. Die Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit geschüttelt, und als nach 24 Stunden nur noch eine kleine Menge eines weissen Pulvers übrig war, wurde die Hälfte im Vacuo zur Trockne verdunstet. Der Analyse unterworfen, gab die Substanz: 0,491 Zinkoxyd = 0,393 Zink; 1,598 schwefelsauren Baryt, nebst 0,039 Schwefel = 0,259 Schwefel. Daraus ergibt sich:

		Chemisches Verhältniß.	
Zink	60,27	0,149	100
Schwefel	39,73	0,197	132

entsprechend:

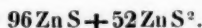


Auch mittelst dieser Formel kann man sich noch nicht die bei der Reaction zu beobachtenden Erscheinungen erklären, weil in den Verbindungen, deren elektro-positive Elemente sie vorstellt, ein Aequivalent Sauerstoff zu viel, und demgemäfs ein halbes Aequivalent Schwefel zu wenig da ist. Der Schwefel mußte sich also in dem unlöslichen Pulver befinden, welches die

andere Hälfte der Flüssigkeit in Schwebe enthält. Als dieses Pulver, um die Salzspuren fortzunehmen, mit Wasser gewaschen, und darauf, um die etwa noch vorhandenen Metalltheilchen aufzulösen, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wurde, erhielt man nach einer neuen Waschung mit Wasser 0,012 reinen Schwefel. Fügt man die Hälfte dieser Schwefelmenge zu der von der Analyse gegebenen, so gelangt man zu der Zusammensetzung:

	Chemisches Verhältniß.	
Zink	59,72	0,148
Schwefel	40,28	0,200

entsprechend:



Dieses Verhältniß nähert sich mehr demjenigen, welches die Analyse geben muß, um richtig zu seyn; aber dadurch allein, daß es nicht mit letzterer übereinstimmt, mußte man erwarten, in der Wirkung des mittelst der rauchenden Salpetersäure oxydirten Theils auf einen andern, noch nicht umgewandelten, eine andere Ursache zu Fehlern zu finden. Man begreift nämlich, daß dem so seyn muß, wenn man sich erinnert, daß das unterschweflige Zinkoxyd bei seiner Oxydation die Hälfte seines Schwefels abgibt, und daß diese Schwefelmenge sich ihrerseits durch Wirkung des Oxydationsmittels größtentheils oxydirt, und sonach zur Bildung von freier Schwefelsäure Anlaß giebt, welche Säure, indem sie auf das Sulfit des noch unzersetzten Theils einwirkt, nothwendig die Entwicklung einer gewissen Menge schwefliger Säure veranlaßt. Man könnte die Entwicklung dieser Säure verhindern, wenn man das Ganze auf einmal oxydirte; allein alsdann würde die Reaction zu stürmisch seyn, und die Temperatur so hoch steigen, daß eine Explosion erfolgte.

Um diesem neuen Uebelstand vorzubeugen, wurde die getrocknete Substanz von der Schale abgesondert und

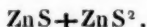
in eine kleine Retorte gebracht. Die Tubulatur dieser Retorte wurde durch einen Hahntrichter genau verschlossen, während das Ende eines gekrümmten, dem Halse der Retorte angesetzten Rohrs in Chlorwasser tauchte. Die in der Schale sitzen gebliebene Substanz wurde auf einmal durch die ganze Menge der Säure oxydirt, die zur Oxydation des Uebrigen dienen sollte. Aus der Schale wurde die saure Flüssigkeit in den Trichter mit Hahn gebracht, und von da tropfenweise auf die Substanz. Die Auswaschung der Schale und des Trichters, so wie der Rest der Operation, wurde mit kleinlichster Sorgfalt ausgeführt.

Die Analyse gab: 0,436 Zinkoxyd = 0,349 Zink; 1,485 schwefelsauren Baryt, nebst 0,046 Schwefel = 0,251 Schwefel.

Dieses Resultat entspricht nicht ganz der Theorie; wenn man aber die kleine Menge von 0,008 Schwefel, die sich bei der Bildung beider Salze niedergeschlagen hatte, hinzufügt, hat man:

		Chemisches Verhältniß.
Zink	57,50	0,142
Schwefel	42,50	0,211

also:



d. h. bei Einwirkung von Zink auf eine wässrige Lösung von schwefliger Säure bildet sich ein Salz-Gemenge, welches auf zwei Aequivalente Zink drei Aequivalente Schwefel enthält.

Dieses Verhältniß ist, wie man sieht, in Widerspruch mit der Theorie des Hrn. Thenard und auch mit der des Hrn. Persoz, aber übereinstimmend mit der des Hrn. Berzelius. Indess könnte eine Theorie, obwohl auf Thatsachen sich stützend, ganz füglich unrichtig seyn, sobald sie nicht erlaubte, zu den Ursachen derselben zurückzugehen. Untersuchen wir daher, ob die letztere dieser drei Theorien annehmbar sey oder nicht.

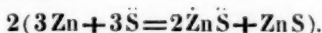
Hr. Berzelius ist von der Bildung des schwefligsauren und unterschwefligsauren Zinkoxydes ausgegangen, um sich Rechenschaft zu geben von den Erscheinungen, welche Zink und schweflige Säure darbieten, wenn sie auf einander einwirken. Da die beiden Salze sich nicht bilden können, ohne dafs nicht die schweflige Säure Sauerstoff an das Zink abgibt, so war der berühmte schwedische Chemiker, der in dem unterschwefligsauren Salz zwei Atome Säure ( $2SO$ ) voraussetzt, natürlich zu der Annahme geführt, dafs von drei Theilen Säure zwei die Hälfte ihres Sauerstoffs an das Zink abtreten, und sich sonach 1 Aequivalent schwefligsaures Salz und 1 Aequivalent unterschwefligsaures bilden. Da indess durch diese Theorie die Bildung des Schwefelzinks nicht erklärt werden kann, so betrachtet Hr. Berzelius diese Verbindung als das Product eines rein zufälligen Umstandes, veranlafst durch eine zu lebhafte Reaction zwischen dem Zink und der schwefligen Säure, woraus die Zersetzung einer gewissen Menge Wasser entspringe, dessen Sauerstoff sich mit dem Zink, und dessen Wasserstoff sich mit dem Schwefel verbinde. Die erstere Verbindung, die aus dieser Reaction entspringt, mufs sich nothwendig mit der schwefligen Säure vereinigen und ein schwefligsaures Salz erzeugen; dieses würde von der Schwefelwasserstoffsäure zersetzt und somit Schwefelzink gebildet.

Wenn das Schwefelzink auf solche Weise entstände, so würden wir in dieser Operation eine ganz absonderliche Reaction einer Verbindung antreffen, die sich in Gegenwart von flüssiger schweflicher Säure zersetzt, in Gegenwart freier schweflicher Säure nicht auf das schwefligsaure Zink einwirkt, und dessen ungeachtet Schwefelzink bildet inmitten einer Flüssigkeit, die dieses Sulfid vermöge eines grofsen Ueberschusses von schweflicher Säure aufgelöst hält. Gewifs könnte man, ohne Willkürlichkeit, annehmen, dafs freiwerdender Wasserstoff im Stande

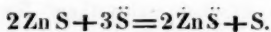
sey schweflige Säure zu zersetzen; allein da unter allen Umständen Spuren von diesem Gase entstehen, so würde diese Annahme irrig seyn. Eben dadurch, daß dieses Gas sich entwickelt, ist die Erklärung der Bildung des Schwefelzinks unzulässig. Ueberdies bildet sich Schwefelzink, die Reaction mag lebhaft seyn oder nicht, die Temperatur hoch oder niedrig. Endlich finden sich die Metallblättchen beständig mit einer dünnen Schicht von Schwefelzink überzogen, man mag sie zu Anfange oder gegen das Ende der Operation untersuchen; allein ist einmal das Metall gelöst, einmal die Reaction beendigt, so sucht man vergebens die binäre Verbindung, die bis dahin nicht aufgehört hatte sich zu bilden.

Weit entfernt ein Nebenproduct zu seyn, ist das Schwefelzink wesentlich zur Bildung des schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzes, und daran muß man sich halten, um zur Theorie der Operation zu gelangen.

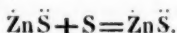
Beim Nachdenken über den Ursprung des Schwefels bemerkt man zunächst, daß derselbe sich nur durch vollständige Desoxydation eines Theils der schwefligen Säure mit dem Zink verbinden kann. Diese Desoxydation kann nicht durch Wasserstoff geschehen; sie muß also durch Einwirkung des Zinks erfolgen. Folgende Gleichung deutet an, was in den ersten Perioden der Operation geschieht:



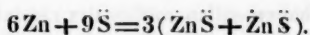
Die Elemente des gebildeten Schwefelzinks reagieren ihrerseits auf einen anderen Theil der schwefligen Säure in folgender Weise:



Und der entstehende Schwefel verbindet sich mit einem Aequivalent des schwefligsauren Salzes zur Bildung eines unterschwefligsauren:



Vereinigt man diese drei Gleichungen Glied für Glied und vollzieht gehörig die Division, so hat man:



Und denkt man sich, die Reaction geschehe in Intervallen und theilt man jedes derselben in drei andere, so kann man die Theorie der Operation folgendermaßen zusammenfassen:

*In der ersten Periode eines jeden Intervalls der Reaction reducirt das Zink, indem es sich oxydirt, zwei Neuntel der in Thätigkeit gesetzten schwefligen Säure vollständig und bildet zwei Aequivalente Schwefelzink, während sein Oxyd sich mit vier Neunteln der Säure zu vier Aequivalenten schwefligsauren Salzes verbindet. In der zweiten bewirkt das gebildete Schwefelzink, indem es sich mit drei Neunteln der übrig gebliebenen Säure verbindet, die Entstehung von zwei Aequivalenten unterschwefligsauren Salzes und einem Aequivalent Schwefel. Und dieser letztere verbindet sich mit einem Viertel des gebildeten schwefligsauren Salzes zu einem Aequivalent unterschwefligsauren.*

Man könnte dieser Theorie den Einwurf machen, daß, wiewohl sich beständig Schwefelzink bildet, dieß doch nicht beweise, daß durch Reaction seiner Elemente auf die der schwefligen Säure die ganze Quantität des unterschwefligsauren Salzes entstehe, weil sich während der Reaction des Zinks nur Spuren von Schwefel bilden, daß die schweflige Säure bei Einwirkung auf das Schwefelzink Schwefel abscheide, und daß dieser letztere nicht merkbar löslich sey in einer Lösung von schwefligsaurem Zink, die einen großen Ueberschuß von schwefliger Säure enthält <sup>1)</sup>. Allein wenn diese Einwürfe ei-

1) In dem Artikel: unterschwefligsaures Zinkoxyd, seines Werkes, sagt Hr. Berzelius, daß der Schwefel das schweflige saure Zinkoxyd in unterschwefligsaures verwandele. Dieß geschieht wirklich, wenn man Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur mit einer wässrigen Lösung von schwefligsaurem Zinkoxyd digerirt; allein die Verbindung erfolgt so langsam, daß eine kleine Menge in Ueberschuß hinzugefügten Schwefels sich noch nach 14 Tagen am Boden des Gefäßes befindet, wenn man auch dafür gesorgt hat, die Flüssigkeit von Zeit zu

nigen Werth haben sollen, müßte der entstehende Schwefel nicht mehr Verwandtschaft zum schwefligsauren Salz haben, als der fertig gebildete. Allein in seinem Entstehungs Augenblick geht der Schwefel eine Verbindung mit diesem Salze ein, wie man sich überzeugen kann, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumhyper-sulfur zu einer von Zinksulfit in schweflicher Säure hinzufügt. Man muß indess, damit diese Operation gelinge, das Schwefelkalium nur tropfenweise hinzufügen, weil sich sonst Schwefel niederschlagen würde. Ein anderer noch sonderbarer Versuch, um einleuchtend zu beweisen, daß der entstehende Schwefel sich leicht mit einem schwefligsauren Salz verbindet, zu dem er nicht viel Verwandtschaft hat, besteht darin, daß man einen Strom von Schwefelwasserstoff in wässrige schwefliche Säure leitet, die schwefligsaures Zinkoxyd oder Eisenoxydul gelöst enthält. Beim Beginn der Operation zersetzen sich beide Säuren gegenseitig, Schwefel fällt nieder und Wasser wird gebildet. Ist die freie schwefliche Säure zerstört, so entweicht der Schwefelwastoff ohne andere Erscheinungen zu veranlassen, während dasselbe Gas einen weißen oder schwarzen Niederschlag von Schwefel-metall bewirkt, sobald es zu einer neutralen Auflösung von schwefligsaurem Zinkoxyd oder Eisenoxydul gelangt.

Zeit umzuschütteln. Es ist also nicht wahrscheinlich, daß man auf diese Weise dahin gelange, unterschwefligsaures Zinkoxyd zu bereiten. Mehr oder weniger Erwärmung des Gemenges hat keinen besseren Erfolg; denn die Neigung der schweflichen Säure zur Verbindung mit Schwefel nimmt in dem schwefligsauren Zinkoxyd mit der Temperatur ab, da das unterschwefligsaure Zinkoxyd seinerseits bei gelinder Wärme in Schwefel und Sulfit zerfällt.

Wenn man, statt eine wässrige Lösung von schwefligsaurem Zinkoxyd anzuwenden, Schwefel digerirt mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes in flüssiger schweflicher Säure, so ist die Einwirkung keineswegs intensiv, sondern so schwach, daß es einer ziemlich langen Zeit bedarf, ehe man die Bildung des unterschwefligsauren Salzes auf eine unzweideutige Weise nachzuweisen vermag.

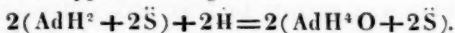


Die Ursache der Bildung des Schwefels bei Lösung des Zinks in schwefliger Säure kann einer schwachen Reaction zwischen den Elementen der schwefligen Säure und des Schwefelzinks zugeschrieben werden. In der That wird diese letztere Verbindung durch schweflige Säure und durch Säuren überhaupt weniger angegriffen, als das Schwefeleisen, welches sich auch beständig auf der Oberfläche des in schweflige Säure getauchten Eisens bildet, und ebenfalls unter diesen Umständen unterschwefligsaures Salz erzeugt, aber keinen Schwefel ablagert. Im Gegentheil giebt das mit schwefliger Säure in Berührung stehende unterschwefligsaure Eisenoxydul Schwefel ab, was das unterschwefligsaure Zinkoxyd nicht thut. Es müßte also das Eisen viel eher als das Zink eine gewisse Menge Schwefel absetzen, wenn dieser sich nicht im Augenblick seiner Bildung in Bezug auf das schwefligsaure Eisenoxydul unter günstigeren Bedingungen befände als in Bezug auf das schwefligsaure Zinkoxyd. Und da diese Bedingungen mehr oder weniger günstig seyn können, je nach dem Temperatur- oder Concentrationsgrade der Flüssigkeit, je nach der Masse, mit welcher man operirt, so folgt, daß selbst das Zink bei Einwirkung auf die schweflige Säure die Verbindung einer mehr oder weniger größeren Menge Schwefel veranlassen kann als das Schwefelzink bei seiner Auflösung abgiebt. Dieß bestätigte auch die Erfahrung, denn es blieben bald 0,006 Schwefel und 0,491 Zinkoxyd, bald 0,008 Schwefel und 0,436 Oxyd, bald 0,005 auf 0,503 und endlich 0,04 auf 0,567.

Alle diese Thatsachen beweisen folglich, daß es allein die Bildung des Schwefelzinks ist, aus welchem das unterschwefligsaure Salz entspringt, und, wohl erwogen, kann dem nicht anders seyn, wenn man die Umstände berücksichtigt, unter welchen die unterschweflige Säure sich bildet. Sie mag auf nassem oder trockenem Wege, in directer oder indirecter Weise sich bilden, so

entsteht diese Verbindung immer vermöge der Eigenschaft der Basen, sich vorzugsweise mit den stärkeren Säuren zu vereinen, und, wenn sie kräftig genug sind, diese Säure zu erzeugen, sobald die zu ihrer Bildung nothwendigen Elemente vorhanden sind. So entstehen mehre Säuren, die sich nicht geradezu bilden können, unter Einfluß einer starken Base, so erhält man, wenn man ein Gemenge von Alkali und Schwefel bei Ausschlufs der Luft erhitzt, ein Sulfat, und demgemäfs ein Sulfur; so bekommt man, in gleicher Weise mit einem schwefeligsurem Alkali operirend, dieselben Verbindungen aus demselben Grunde; so bildet sich nur schwefelsaures Alkali, wenn man bei Zutritt der Luft operirt; so entsteht, wenn ein Gemenge von schwefeligsurem Alkali und Schwefel bei Ausschlufs der Luft mäfsig erhitzt wird, immer aus demselben Grunde ein unterschweifligsaures Salz; so bildet sich, wenn eine wäsrige Lösung von Bi-Sulphydramid im Vacuo mittelst Wärme abgedampft wird, doppeltchwefelsaures und unterschweifligsaures Ammoniak.

$2(\text{AdH}^2 + 2\ddot{\text{S}}) + 2\text{H} = (\text{AdH}^3\text{O} + \ddot{\text{S}}) + (\text{AdH}^3\text{O} + \ddot{\text{S}})$   
und nicht doppeltchwefligsaures:

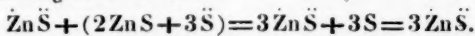


So bildet sich beim Digeriren von Schwefel mit einer wäsrigen Lösung von Alkali kein Sulfat, denn die Umstände zur Bildung der Schwefelsäure sind nicht günstig; es bedarf einer höheren Temperatur, damit sie aus den Elementen der Säure entstehe, die sich in der ersten Phase der Operation bildet. Es entspringt aus der Reaction dieses Metalloïds auf die Elemente des Alkalis ein Hyposulfit und ein Sulfur.

Ist aber die Basis nicht sehr kräftig, findet sie sich verbunden mit einer Säure, welche die zur Bildung einer stärkeren Säure erforderlichen Elemente einschließt, so bildet sich diese letztere nicht, wie vorhin, auf Kosten der Elemente dieser Säure; es bedarf *nothwendig* der Mitwirkung *eines Körpers* zu ihrer Bildung, und je

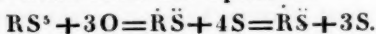
nachdem die Verwandtschaft weniger oder mehr groß ist, wird die Verbindung direct oder indirect statthaben. So verwandelt sich ein schwelligsaures Salz von schwacher Base durch directe Verbindung mit Sauerstoff in ein schwefelsaures, wogegen diese Verbindung sich nur sehr langsam mit Schwefel vereint, obgleich beide sich unter den günstigsten Umständen befinden; allein die Verbindung geschieht leicht auf indirectem Wege, *vermöge einer größeren Verwandtschaft der unterschwefligen Säure mit der der schwefligen Säure zur Base des schwelligsauren Salzes*. So verbindet sich entstehender Schwefel mit der Säure des schwelligsauren Zinkoxyds und Eisenoxyduls, und es bildet sich durch gegenseitige Wirkung von schwefliger Säure aus Eisen oder Zink ein unterschwelligsaures Salz, wenn auch in der Flüssigkeit ein Ueberschufs von schwefliger Säure vorhanden ist.

Es ist also immer die Verbindung des Schwefels mit der schwefligen Säure, wodurch die unterschwellige Säure entsteht, vermöge einer größeren Verwandtschaft dieser letzteren zu den Basen. In der gegenseitigen Wirkung der Elemente der schwefligen Säure und der des Schwefelzinks, welches auf der Oberfläche des Zinks entsteht, geschieht die Reaction ebenfalls auf diese Weise, d. h. die vollständige Oxydation des Zinks auf Kosten der ganzen Sauerstoffmenge von einem Drittel der schwefligen Säure entspringt aus der Verbindung des gebildeten Oxyds mit zwei Dritteln der übrigen Säure des schwelligsauren Zinkoxyds; die Säure dieses Salzes und die eines anderen Aequivalents desselben Salzes verbinden sich alsdann mit dem entstehenden Schwefel und bilden unterschwelligsaures Salz:



Analogie und Erfahrung bestätigen also gleich gut diese Theorie. Alles stimmt harmonisch und führt zu gleichem Ziel. Handelt es sich um ein alkalisches Sulfur, anders als ein Protosulfur, so bildet sich durch Ver-

bindung des Sulfurs mit dem Sauerstoff ein unterschweifligsaures Salz, und diese Bildung geschieht im zweiten Intervall der ersten Phase der Operation:



Wird man annehmen, dafs in diesem Falle das unterschweifligsaure Salz direct entstehe? Will man aber einen solchen Satz vertheidigen, mufs man vor Allem die Bildung der unterschweifligsauren Salze unter allen so eben bezeichneten Umständen aufsuchen, und überdies zeigen, dafs das Daseyn unterschweifligsaurer Salze von der Formel  $\dot{R}\ddot{S}$  möglich sey. Diefs ist aber nicht der Fall, denn, wenn man der Wirkung reinen Sauerstoffs eine Lösung von alkalischem Protosulfur aussetzt, das weder Sulfhydrat noch ein Sulfur von höherer Schweflungsstufe als die erste enthält, so bildet sich nach der Bildung eines Sulfits nur ein neutrales Sulfat. Man hat gut suchen im Laufe der Operation, man findet kein Hyposulfid in der Flüssigkeit.

» Wir bemerken, — sagen die HH. Gay-Lussac und Welter <sup>1)</sup> — dafs die Sodasorten, wenigstens wenn sie nicht schlecht fabricirt sind, nur schwefligsaures Natron und kein unterschweifligsaures liefern. Wenigstens haben wir diefs so gefunden bei verschiedenen Proben Soda und Sodasalz aus der Fabrik des Herrn Dizé in St. Denis. Ueberrascht von diesem Resultat, denn die Sulfure verwandeln sich an der Luft gewöhnlich in Hyposulfite, haben wir vermuthet, die Abwesenheit des unterschweifligsauren Natrons rühre davon her, dafs die Soda in grossem Ueberschufs gegen das Schwefelnatrium da war, dafs möglicherweise dieser Ueberschufs sich der Bildung des unterschweifligsauren Salzes widersetzte, und dafür die des schwefelsauren bedingte. Wirklich hat der Versuch diefs vollkommen bestätigt. Eine Lösung von Schwefelkalium mit grossem Ueberschufs

1) *Ann. de chim. et de phys. T. XIII p. 212.*

schufs an Kali, einige Zeit der Luft ausgesetzt, verwandelte sich in schwefligsaures Kali, ohne die geringste Spur von unterschwefligsaurem zu verrathen.«

Ehe mir die Beobachtungen dieser Gelehrten bekannt waren, hatte mir das Schwefelbarium analoge Erscheinungen dargeboten. Je nachdem ich dasselbe, frisch krystallisirt, wusch oder nicht, bildete sich schwefligsaurer oder unterschwefligsaurer Baryt, einige Augenblicke nach der Trocknung; und da das nicht gewaschene Schwefelbarium, vorzüglich an den Rändern, eine strohgelbe Farbe zeigte, so schob ich die Bildung des unterschwefligsauren Baryts dem Daseyn von ein wenig Doppelt-Schwefelbarium zu. Diese Voraussetzung ist bestätigt durch Hrn. Rose, der gefunden hat, dafs das Schwefelbarium bei Auflösung in Wasser eine theilweise Zersetzung erleidet, und sich dabei bilden: Sulphydrur, Oxy-sulfur und Hydrat-Oxyd, neben einer gewissen Menge *unveränderten Sulfurs* <sup>1)</sup>).

Das Sulphydrur des Baryts, als wenig lösbar, setzt sich also zwischen die nicht gewaschenen Krystalle des Sulfurs, des Oxy-Sulfurs und Hydrat-Oxyds, wandert beim Trocknen der Masse von da nach den Rändern derselben, und verwandelt sich daselbst anfangs in Bisulfur und dann in Hyposulfit.

Aus der Eigenschaft des Schwefelkaliums, sich unter Wärme-Entwicklung in Wasser zu lösen und eine alkalisch reagirende Flüssigkeit zu geben, schließt Hr. H. Rose, dafs diese Verbindung gleich den Sulfuren von Barium, Strontium und Calcium, bei Berührung mit Wasser ein Oxyd und ein Schwefelwasserstoff-Sulfur gebe; und Alles läßt glauben, dafs es sich mit dem Schwefelnatrium eben so verhalte. Allein, weil ein Alkali, bei Einwirkung auf ein alkalisches Sulphydrur dasselbe in Sulfur verwandelt, so folgt, dafs die Menge des sich bildenden Sulphydrurs beschränkt seyn mufs durch die des

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LV S. 415.

Poggendorff's Annal. Bd. LXIII.

Alkalien, welches zugleich entsteht. Fügt man also eine hinreichende Menge Alkali zu einer Lösung eines Einfach-Schwefel-Alkaliums, so wird die Bildung eines Sulfhydrats verhindert. Setzt man eine solche Lösung der Wirkung von reinem Sauerstoff aus, so bildet sich nur ein Sulfit, denn es mangelt diesem Salze an Schwefel, um sich in Hyposulfit zu verwandeln. An der Luft dagegen wird sich, durch gleichzeitige Wirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure, ein Sulfit, ein Hyposulfit und ein Carbonat bilden, wenigstens wenn man nicht die von H. Gay-Lussac und Welter genommene Vorsicht trifft, dem Sulfur einen grossen Ueberschuss von Alkali hinzuzusetzen, um den Einfluss der Kohlensäure der Luft zu neutralisiren, und dadurch die Bildung eines Sulfhydrats und mithin auch die eines Hyposulfits unmöglich zu machen.

Geht man von allen diesen Thatsachen zu den Ursachen zurück, und fragt sich: warum die Bildung der Sulfiten der Hyposulfiten vorangehe, Zink und schwefelige Säure nur erst nach Bildung von Schwefelzink unterschwefligsaures Zinkoxyd bilden, die Protosulfure bei Einwirkung von Sauerstoff keine Hyposulfiten geben, die Sulfiten sich leichter als die Hyposulfiten an der Luft oxydiren, die unterschwefelige Säure kräftiger sey als die schwefelige, und die unterschwefelige Säure wiederum in Schwefel und schwefelige Säure zerfalle, sobald sie den ihr Daseyn bedingenden Einflüssen entzogen wird, — so gelangt man zu dem eben so natürlichen als einfachen Schluss: *dass diese Erscheinungen hervorgehen aus der Eigenschaft der schwefeligen Säure, mit dem Schwefel eine der Schwefelsäure entsprechende Verbindung zu bilden.* Und weil jede Thatsache, für sich genommen, auf diese Eigenschaft der schwefeligen Säure, mit dem Schwefel eine Verbindung ( $\text{SO}^2 + \text{S}$ ) zu bilden, zurückzugehen

erlaubt, so folgt; dafs dieser Schlufs, gezogen aus der Gesamtheit aller darauf bezüglichen Thatsachen, richtig ist, und die unterschweflige Säure SO noch zu entdecken bleibt.

Aber aufser diesen Betrachtungen braucht man nur zu versuchen, sich die Bildung des Schwefels bei Oxydation der unterschwefligsauren Salze durch rauchende Salpetersäure zu erklären, um zu dem Schlufs zu gelangen, dafs die vermeintliche unterschweflige Säure keine besondere Oxydationsstufe des Schwefels ist, da man nicht annehmen kann, dafs eine Verbindung SO oder 2SO bei Oxydation auf Kosten irgend eines Körpers Schwefel abgebe.

Bei Beurtheilung der Hypothese des Hrn. Fehling über die Constitution der Hippursäure und bei Berücksichtigung der Producte der Reaction dieses Oxyds und des braunen Bleioxyds, sagt Berzelius, diese Reaction beweise, dafs die Benzoëssäure nicht fertig gebildet in der Hippursäure vorhanden ist, weil schwerlich anzunehmen sey, dafs die Säure  $C^{14}H^{10}O^3$  durch die oxydirende Wirkung des Bleihyperoxyds zurückgeführt werde auf  $O^{14}H^{10}O^2$ , oder einen Körper, den man im Benzamid als verbunden mit  $NH^2$  angenommen hat <sup>1</sup>).

Die Hypothese über die Constitution der unterschwefligen Säure findet sich also auch durch Hrn. Berzelius's eigene Bemerkungen gerechtfertigt, und demnach ist die Säure  $S^2O^2$  keine besondere Oxydationsstufe des Schwefels, sondern eine Verbindung, die ich *Oxysulfo-Schwefelsäure* (*Acide oxy-sulfo-sulfurique*) nennen und durch die Formel  $\ddot{S}$  bezeichnen werde <sup>2</sup>).

Diese Betrachtungen, zu welchen die Theorie der gegenseitigen Einwirkung von schwefliger Säure und Zink

1) Lehrbuch der Chemie, Bd. IX S. 430.

2) Hr. Pelouze bezeichnet mit dem Namen *Nitro-Schwefelsäure* das Product der Verbindung von Salpetersäure und schwefliger Säure.

oder Eisen Anlaß geben, beschränken sich nicht auf die Constitution der Säure, die unter Einfluß dieser Körper entsteht; sie können sogar ausgedehnt werden auf die *einfach-geschwefelte Unterschwefelsäure* (*acide hyposulfurique monosulfuré*) des Hrn. Langlois, und die *doppelt-geschwefelte Unterschwefelsäure* (*acide hyposulfurique bisulfuré*) der HH. Fordos und Gélis. In der That haben beide, rücksichtlich ihrer chemischen Eigenschaften, die größte Aehnlichkeit mit der Oxysulfo-Schwefelsäure; denn jene sowohl wie diese setzt Schwefel ab, wenn sie sich auf Kosten des Sauerstoffs vom Wasser oder des von rauchender Salpetersäure oxydirt. Alle zersetzen sich, wenn sie durch den Sauerstoff von Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd oxydirt werden, und bilden zugleich Schwefelmetalle. Alle zerfallen bei mehr oder weniger hohen Temperatur: die beiden ersten in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel, und die letztere in Schwefel und schweflige Säure.

Aus diesen Eigenschaften scheint hervorzugehen, daß diese beiden Säuren, gleich wie die Oxysulfo-Schwefelsäure, nicht als besondere Oxydationsstufen des Schwefels betrachtet werden können, sondern, wenn auch nicht auf identische, doch wenigstens auf analoge Weise als die letztere Säure zusammengesetzt seyn müssen.

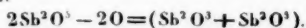
Berücksichtigt man die Umstände, unter welchen die Säure des Hrn. Langlois sich erzeugt, so nimmt man augenblicklich gewahr, daß die Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft oder des einer gewissen Menge Kali unumgänglich ist zur Bildung dieser Verbindung. Die Ursache dieser Bildung ist bisher unbekannt, und um sie zu errathen, kann man verschiedentlich muthmaßen.

Allein das Princip, aus dem diese Benennung entspringt, ist nicht anwendbar auf die Verbindung  $\text{SCl}^2$ , welche die entsprechende von  $\text{SCl}^6$  ist; und man darf erwarten, daß es sich bald mit einer gewissen Anzahl anderer Verbindungen eben so verhalten werde.



Wenn man von der wohl festgestellten Thatsache ausgeht, dafs von zwei Säuren, deren Elemente vorhanden sind, die stärkere, unter gleichen Umständen, sich in Gegenwart einer kräftigen Base vorerst bildet, so kann man sich schon eine Idee machen von der Ursache des Entstehens der Verbindung  $S^3O^5$ , welche eine stärkere ist als die Oxysulfo-Schwefelsäure. Allein da diese Verbindung keine besondere Oxydationsstufe des Schwefels ist, so mufs sie gebildet worden seyn entweder durch Verbindung dieses Metalloids mit Unterschwefelsäure oder durch die von Oxysulfo-Schwefelsäure mit Schwefelsäure. Die erste Hypothese steht im Widerspruch mit dem Daseyn der Verbindung  $\ddot{S}$ . Die schönsten Analogien widerstreben überdiess, dafs man sie in Betracht nehme. Nimmt man dagegen an, diese Säure bilde sich aus der Verbindung der eben entstehenden Säuren  $\ddot{S}$  und  $\ddot{S}$ , so ist man im Stande sich Rechenschaft zu geben von der Ursache, die sie erzeugt, und von den Erscheinungen, die ihre Bildung begleiten; und man kann sich überdiess eine Idee machen von dem Unterschiede, der hinsichtlich der Stabilität zwischen der einfach-geschwefelten Unterschwefelsäure und der Oxysulfo-Schwefelsäure vorhanden ist; diese steht zu jener in einem beinahe analogen Verhältnifs wie die Antimonsäure zur antimomonigen <sup>1)</sup>).

- 1) Eben so wie mehrere Oxyde unter Einflufs der Wärme sich umwandeln in intermediäre Oxyde, die man als Salzverbindungen betrachtet, eben so auch giebt die Antimonsäure unter Einflufs desselben Agens Sauerstoff ab, und verwandelt sich in eine Verbindung (antimonige Säure), welche der gegenwärtige Zustand der Wissenschaft als analog diesen intermediären Oxyden zusammengesetzt zu betrachten erlaubt:



In der That ist die antimonige Säure stabiler als die beiden sie zusammensetzenden binären Verbindungen, denn die eine ist durch blofse Wärme zersetzbar, und wenn man versucht das Antimonoxyd

Vielleicht sagt man, das antimonsaure Antimonoxyd verdanke sein Daseyn der Eigenschaft des Antimonoxys, gegen starke Säuren die Rolle einer Basis zu spielen.

zu reduciren, kostet es weniger Mühe als wenn man die antimonige Säure in den metallischen Zustand versetzen soll.

Wie mehre ihm nahestehende Metalle bildet das Antimon mit Sauerstoff ein intermediäres Oxyd (antimonige Säure), welches weit löslicher ist in Wasser als das Oxyd und die Antimonsäure, welche fast unlöslich sind.

Bisher hat man sich das Antimonsuperchlorür nicht anders verschaffen können als durch Auflösung des entsprechenden Oxyds in Chlorwasserstoffsäure. Wenn diese Lösung die Verbindung  $\text{Sb}^2\text{Cl}^4$  enthält, so muß sie, wie die des Antimonoxys, das Goldchlorid reduciren, um sich in Antimonchlorid zu verwandeln; wenn aber keine Reaction erfolgt, muß das Antimonsuperchlorür ebenso wie die entsprechende Säure sehr stabil seyn, und folglich die Zusammensetzung ausgedrückt werden können durch  $(\text{Sb}^2\text{Cl}^3 + \text{Sb}^2\text{Cl}^5)$ . Aber bei dem Versuche, durch dieses Mittel ein Gemenge von zwei Antimonchlorüren quantitativ zu bestimmen, hat Hr. Levöl beobachtet, daß eine Lösung von antimoniger Säure in Chlorwasserstoffsäure das Gold nicht fällt.

Derselbe Chemiker hat beobachtet, daß, wenn man Zinn und Antimon, jedes für sich, mit hinlänglich concentrirter Salpetersäure behandelt, so lange sich noch eine Reaction äußert, man darauf das Ganze vermengt und mäßig erwärmt, sich abermals rothe Dämpfe entwickeln, während das weiße Pulver gelb wird. Hr. Levöl schreibt diese Erscheinung der Verbindung zu, welche das Zinnoxid mit der Säure von der Zusammensetzung  $(\text{Sb}^2\text{O}^3 + \text{Sb}^2\text{O}^5)$  eingehe, woraus freies Antimonoxyd entspringt, das von der Salpetersäure abermals angegriffen wird (*Ann. de chim. et de phys.* T. I p. 504).

Die Ergebnisse dieser Untersuchung, die große Analogie des Arseniks mit dem Antimon, und die besonderen Eigenschaften der antimonigen Säure, sind eben so viel Argumente gegen die Hypothese, welche dieses Oxyd als eine eigene Oxydationsstufe betrachtet. Ohne Zweifel mußte *a priori* bewiesen werden, daß die antimonige Säure zerlegbar ist in Antimonoxyd und Antimonsäure, ehe man annimmt, daß diese die Bestandtheile jener Verbindung sind. Aber wie bekannt hat Hr. Mitscherlich schon vor längerer Zeit gefunden, daß die antimonige Säure durch Wirkung der Alkalien zersetzt wird, und dabei unterantimonigsaure und antimonsaure Salze entstehen. Noch mehr, das saure weinsaure Kali bewirkt die Zersetzung derselben unter Bildung zweier Arten von Brechweinsteinen, und die unkryallisirbare

Allein dieser Einwurf kann beim gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft kein Gewicht haben, weil man mehre Verbindungen kennt, die niemals die Rolle einer eigentlichen Basis spielen und desungeachtet sich mit einander verbinden. Dergleichen sind unter andern: die arsenige Säure, die Molybdänsäure, die Oxychloro-Schwefelsäure u. s. w., welche fähig sind, mit der Schwefelsäure die Verbindungen zu bilden:

$(\ddot{S} \text{ Cl} + \ddot{S})$  gefunden von Hrn. H. Rose <sup>1)</sup>

$(\ddot{M}o + \ddot{S}) + H - - -$  Anderson <sup>2)</sup>

$(\ddot{A}r + \ddot{S}) - - -$  Schafhäütl <sup>3)</sup>

Um endlich zu wissen, ob die Verbindung  $(\ddot{S} + \ddot{S})$  sich unter Umständen zu bilden vermöge, ähnlich denen, unter welchen die Säuren der HH. Anderson und Schafhäütl entstehen, fügte ich verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zu einer Lösung von oxysulfo-schwefelsaurem Zinkoxyd, und als am andern Morgen der Schwefel sich

Substanz, welche in der Mutterlauge des Brechweinsteins zurückbleibt, ist, nach Hrn. Mitscherlich's Versuchen, eine Verbindung von Antimonsäure und saurem weinsaurem Kali (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIX S. 411).

Aus allen diesen Thatsachen ist der Schluss erlaubt, daß die Verbindung  $Sb^2O^4$  nicht existirt, und daß die sogenannte antimonige Säure nichts anderes ist als eine Verbindung von zwei Verbindungen, entsprechend den beiden Sauerstoffsäuren des Arseniks. Es muß also das Antimonoxyd in der Liste der chemischen Nomenclatur den Platz der antimonigen Säure einnehmen, jedesmal wenn es als Säure auftritt. Eben so existirt die Verbindung  $Sb^2S^4$  nicht, und es muß also die erste Schwefelungsstufe des Antimons, als das Entsprechende der sulfarsenigen Säure, mit dem Namen sulfantimonige Säure belegt werden.

Es ist jetzt leicht zu begreifen, woher es kommt, daß von den Verbindungen des Schwefels mit dem Antimon die erste Stufe die wichtigste Rolle in der Natur spielt.

1) Berzelius, Jahresbericht, 1841, S. 35.

2) Ebendaselbst, 1843, S. 91.

3) *L'Institut*, 1840, p. 356.

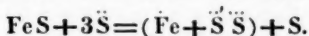
abgesetzt hatte, und die Flüssigkeit weder mit verdünnter Schwefelsäure noch mit Chlorwasserstoffsäure einen Niederschlag mehr gab, behandelte ich sie mit salpetersaurem Silberoxyd, wodurch ein reichlicher Niederschlag von Schwefelsilber erfolgte. Dieselben Erscheinungen zeigten die Oxysulfosulfate von Eisenoxydul und Natron. Wenn man dagegen diese Salze mit verdünnter Chlorwasserstoff- und Phosphorsäure behandelt, erhält man keinen Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd, selbst nicht in vier und zwanzig Stunden.

Aus diesen Thatfachen hatte ich anfangs den Schluss gezogen, daß die Säure des Hrn. Langlois sich durch Verbindung der Schwefelsäure mit der Oxysulfo-Schwefelsäure bilden könne. Bei Wiederholung dieser Versuche habe ich aber wahrgenommen, daß eine Lösung von oxysulfo-schwefelsaurem Zinkoxyd, behandelt mit einem Ueberschuß von verdünnter Schwefelsäure, nach vier und zwanzig Stunden keinen schwärzlichen Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd giebt, wenn man zuvor Phosphorsäure hinzugesetzt hat, so daß dieser Gegenstand ausgedehntere Untersuchungen erfordert, um auszumitteln, ob die neue Säure sich durch Wirkung einer andern Säure als die Schwefelsäure auf die Oxysulfo-Schwefelsäure bilden könne.

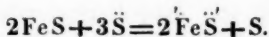
Allein selbst wenn man zu einem solchen Resultat gelangte, bliebe immer zu beweisen, daß der aus den obigen Versuchen gezogene Schluss nicht richtig sey. Diefs scheint dadurch allein recht schwierig zu seyn, daß man die Umstände, unter welchen diese Säure sich zu bilden vermag, noch nicht zu ermitteln versteht. In der That giebt es Fälle, wo diese Säure aus der Zersetzung der Oxysulfo-Schwefelsäure entsteht; in andern Fällen ist es vielmehr die Säure  $\overset{'''}{\text{S}} \overset{'''}{\text{S}}$ , in noch andern die  $\overset{'''}{\text{S}}$ , welche sich bildet.

Läßt man Einfach-Schwefeleisen auf eine wäßrige Lösung von schwefliger Säure wirken, und dampft die

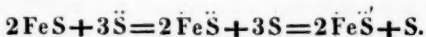
vom gebildeten Schwefel abgegossene Flüssigkeit im Vacuo ab, so erhält man ein krystallisirtes Eisenoxydsalz, das mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure keinen Schwefel giebt, aber mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag von Schwefelsilber liefert, und mit concentrirter Schwefelsäure Schwefel absetzt. Diese Kennzeichen beweisen, daß die Säure  $\ddot{S}\ddot{S}$  das wesentliche Product der Reaction ist:



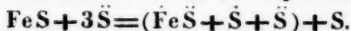
Taucht man dagegen in eine wäßrige Lösung von schwefliger Säure Eisenplatten, die mit einer dünnen Schicht Schwefeleisen überzogen sind, so bildet sich durch die Reaction dieser Säure oxysulfo-schwefelsaures Eisenoxydul nebst Schwefel, und letzterer erzeugt eine neue Menge dieses Salzes mit einem Viertel des Sulfits, welches durch die desoxydirende Wirkung des Eisens gebildet ist:



Das Einfach-Schwefeleisen also erzeugt mit schwefliger Säure entweder  $\ddot{S}\ddot{S}$  oder  $\overset{\cdot}{S}$ , je nachdem es außer oder unter Einfluß eines andern galvanischen Stroms ist, als der, welcher aus der gegenseitigen Wirkung des Sulfurs und der Säure entspringt. Im ersten Fall giebt es ein, im zweiten zwei Molecüle Einfach-Schwefeleisen, deren Elemente unter dem gegenseitigen Einfluß von drei Molecülen schwefliger Säure in Thätigkeit gesetzt sind. In dem einen ist die Desoxydation eines Aequivalents schwefliger Säure vollständig in Folge einer sehr energischen Action:

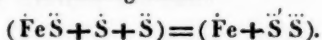


In dem andern ist die Zersetzung, wegen einer weniger starken chemischen Action, nur partiell:



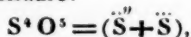
Und da die Elemente der Verbindung  $\overset{\cdot}{S}$  in diesem

Falle dem Streben der Säure des schwefligsauren Zinkoxyds und dem der freien schwefligen Säure, die stärkeren Säuren  $\ddot{S}$ ,  $\ddot{S}$  und  $\ddot{S}\ddot{S}$  zu bilden, unterworfen sind, so folgt, daß die wahre unterschweflige Säure so vielen Einflüssen nicht zu widerstehen vermag, und, gemäß den Hypothesen über die Zusammensetzung der Säuren  $\ddot{S}$  und  $\ddot{S}\ddot{S}$ , die Verbindung bildet:

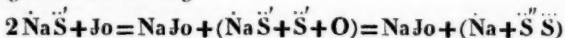


Das Schwefelzink bietet dieselben Erscheinungen dar.

Anlangend die Säure der HH. Fordos und Gélis, die man eben so wenig als eine eigene Oxydationsstufe des Schwefels betrachten kann, so wird es wahrscheinlich, daß auch sie gebildet ist durch die Verbindung von Schwefelsäure mit einer Säure, welche die Analogie erlaubt als ein Bisulfur des Radicals  $\ddot{S}$  zu betrachten. Die doppelt-geschwefelte Unterschweifelsäure wäre hienach eine Verbindung von doppelt-geschwefelter schwefliger Säure und Schwefelsäure:



eine wohl viel wahrscheinlichere Hypothese als die, welche diese Säure als eine Verbindung von Schwefel und Unterschweifelsäure betrachtet, weil diese letztere Säure nicht, wie die schweflige Säure, die Rolle des Radicals spielt. Sie bietet überdies den Vortheil dar, daß sie zu einer befriedigenden Erklärung der Entstehung der neuen gepaarten Säure führt. In der That, beim Anblick der folgenden Gleichung:



bemerkt man, daß der entstehende Sauerstoff, als mehr Verwandtschaft zum zusammengesetzten Radical der Oxy-sulfo-Schwefelsäure habend als der Schwefel, diesen letzteren verdrängt und ihn in die günstigsten Umstände zu seiner Verbindung mit dem oxysulfo-schwefelsauren Natron versetzt. Daraus entspringen die Verbindungen

$\text{Na}\ddot{\text{S}}$  und  $\ddot{\text{S}}$ , welche sich mit einander vereinen und das Salz ( $\text{Na} + \ddot{\text{S}}$ ) bilden.

Man sieht, dafs diese Erklärung sich auf dieselben Grundsätze stützt, auf welchen alle vorhergehenden beruhen.

(Schluss im nächsten Heft.)

---

IV. *Ueber Siedpunktsregelmäßigkeiten und daraus abgeleitete Folgerungen, so wie über die Theorie der specifischen Volume der Flüssigkeiten; von Hermann Kopp.*

---

Ich habe im Jahre 1841 (in diesen Annalen, Bd. LIV S. 207, weitläufiger in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXI S. 86 ff. und 185 ff.) auf Regelmäßigkeiten in den Siedpunkten analoger Verbindungen aufmerksam gemacht. Ich theilte hier Belege dafür mit, dafs analoge Verbindungen bei gleicher Zusammensetzungsdifferenz auch gleiche Siedpunktsdifferenz zeigen und dafs bei solchen Körpern die Veränderung des Siedpunkts der Veränderung der atomistischen Zusammensetzung proportionirt sey.

Es wurde die Existenz dieser Regelmäßigkeit, gegen das Ende des vorigen Jahres, von Schröder bestritten, in seiner Schrift: »die Molecularvolume u. s. w.« (Mannheim 1843, S. 152). — Ich vertheidigte meine Ansicht in meinen »Bemerkungen zur Volumtheorie« (Braunschweig 1844, S. 131 ff.). Diese letztere Schrift hatte nicht die Mittheilung neuer Forschungen, sondern nur die Vertheidigung schon früher als richtig erkannter Sätze, die Zurückweisung einer verderblichen Richtung, die Widerlegung unrichtiger Ansichten, und die Abwehr persön-

licher Angriffe <sup>1)</sup> zum Zweck. Was sich mir damals über die Zusammensetzung zwischen der chemischen Constitution und dem Siedpunkt weiter ergeben hatte, stellte ich deshalb in einer besonderen Abhandlung (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, Bd. L S. 128 bis 144) zusammen.

Diese letztere Abhandlung konnte Schröder nicht berücksichtigen, als er seine neue Schrift: »Die Siedhitze der chemischen Verbindungen u. s. w.« (Mannheim 1844) ausarbeitete, welche bald nach der Publication jener Abhandlung erschien <sup>2)</sup>. In dieser Schrift hat Schröder die Existenz der Regelmäßigkeit, welche ich gefunden hatte, im Wesentlichen anerkannt; er bringt hier neue Beweise dafür bei, bestreitet indeß meine Ansichten auch theilweise, und stellt dagegen neue auf; endlich zieht er hier Folgerungen, deren Beweis für die Wissenschaft von dem größten Interesse seyn würde.

Ein Auszug aus dieser Schrift ist in diesen *Annalen*, Bd. 62 S. 164 und 337, erschienen. Die Resultate der Folgerungen sind hier mit größerer Zuversicht hingestellt, als in der Schrift selbst, sie sind allen jetzt ge-

1) Es ist hier nicht der Ort, den letzten Gegenstand zu besprechen; nur bin ich mir schuldig, bezüglich dessen, was Schröder in der Vorrede zu seiner neuen Schrift: »Die Siedhitze u. s. w.« (Mannheim 1844, S. VIII und IX) sagt, auf die Vorrede zu meinen »Bemerkungen zur Volumtheorie und auf das Urtheil unbefangener Richter (vergl. Jolly's Kritik von Schröder's Schrift: »Die Molecularvolume etc.« in den *Heidelberger Jahrbüchern*, 1844, No. 44 und 45) zu verweisen.

2) Das nahe zusammentreffende Erscheinen dieser beiden Arbeiten, welche wesentlich dieselben Gegenstände behandeln, veranlaßt mich zu folgenden Angaben. Die Resultate meiner Abhandlung trug ich bereits im Anfang des Jahres 1844 den hiesigen (Giessen) Chemikern vor; meine Abhandlung selbst lag im März 1844 der Redaction der *Annalen der Chemie und Physik* vor; sie wurde im Mai gedruckt und im Junius publicirt. Die Vorrede zu Schröder's Schrift ist vom Mai datirt, eben so sein Auszug in diesen *Annalen* (Bd. LXII S. 184).



hegten Ansichten so widersprechend, daß Mancher wohl daraus einen Schlufs auf die ganze Arbeit ziehen möchte, welchen ein aufmerksames Studium derselben nicht rechtfertigt. Viele unhaltbare theoretische Folgerungen sind hier nämlich aus einigen empirischen Wahrnehmungen gezogen, welche alle Aufmerksamkeit verdienen. — Wenn ich hier diese Wahrnehmungen von jenen Folgerungen zu trennen versuche und beide discutire, so glaube ich damit eine Verständigung in Hinsicht der Punkte, wo die Ansichten abweichend sind, zu befördern, und zur Consolidirung eines Theils der Naturwissenschaften beizutragen, der noch wenig ausgebildet ist, und wo eine sorgsame Beleuchtung alles neu Proponirten nur von Nutzen seyn kann.

Für das Verständniß des Folgenden ist zuerst nöthig anzugeben, ob und in wiefern Schröder's ganze Beobachtungsweise von derjenigen abweiche, durch welche geführt ich eine Regelmäßigkeit in den Siedpunkten analoger Verbindungen auffand.

Der Gang meiner Untersuchungen war, die Siedpunkte solcher Körper, welche die Chemie jetzt als analoge erkennen läßt, zu vergleichen. Auf diese Weise fand ich für mehrere Reihen analoger Verbindungen, daß gleiche Differenz der Zusammensetzung mit gleicher Differenz der Siedpunkte verbunden ist. Was die Chemie jetzt an Resultaten über die Analogie von Verbindungen gewonnen hat, war mein Ausgangspunkt.

In Schröder's Arbeit ist die Betrachtungsweise eine andere. Er vergleicht alle Körper, die ihm, ihrer empirischen Atomconstitution nach (und mit Rücksicht auf die Condensation im Gaszustand, wie wir weiter unten besprechen werden), vergleichbar scheinen, ohne daß berücksichtigt wird, ob sie nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse analog sind, oder nicht. Diejenigen Verbindungen, welche ihm bei gleicher Differenz der atomistischen Zusammensetzung gleiche Siedpunktdifferenzen

ergeben, erklärt er für analog hinsichtlich ihrer rationalen Zusammensetzung (in Bezug darauf, wie die Elemente in ihnen zu näheren Bestandtheilen geordnet sind), in sofern wenigstens, als er meint, die Gleichheit der Siedpunktsdifferenz zeige bei ihnen an, daß die Differenz der Zusammensetzung auf dem Verluste oder Gewinne, oder der gleichen Veränderung desselben näheren Bestandtheils beruhe. Wo bei gleicher Differenz der atomistischen Zusammensetzung eine gleiche Siedpunktsdifferenz nicht statt hat, da meint Schröder, die Substanzen seyen nicht analog hinsichtlich ihrer rationalen Constitution, wenn auch die sonst in der Chemie gewonnenen Resultate eine Analogie für sie außer Zweifel setzen. Er nimmt alsdann die rationelle Zusammensetzung anders an, als es die chemischen Reactionen wahrscheinlich machen, nur darauf hin, daß seine Annahme seinen Deutungen der Siedpunktsbeobachtungen entspreche. — Auf diese Art lassen sich allerdings alle Siedpunktsbeobachtungen, auch die falschen, sehr genau berechnen, aber den Erklärungen für die anderen Eigenschaften der Körper wird damit widersprochen, ohne daß eine bessere oder nur irgend eine Erklärung in dieser Beziehung gegeben würde.

Eine Entscheidung auszusprechen, welche von diesen beiden Betrachtungsweisen oder Richtungen die sicherere ist, kommt mir nicht zu. Für die erstere Richtung werden sich gewiß Fälle ergeben, wo die Rechnung nach den Gesetzen, die sie zur Zeit erkannt hat, nicht ganz genau mit den Beobachtungen übereinstimmt; es werden sich Fälle ergeben, die zu neuen Forschungen Anlaß bieten, welche eben so nüchterne Bearbeitung fordern. Aber diese Richtung wird immer mit der Chemie in Einklang stehen, sie wird wenigstens in der Wissenschaft keine Reform vornehmen wollen, bis sie darin Bürgerrecht erlangt hat, bis sie an dem zu Recht bestehenden gezeigt hat, daß ihr Stimmrecht zusteht. Die andere Richtung kann sich mit jeder beliebigen Beobachtung in

Uebereinstimmung setzen, und löst die schwierigsten Probleme mit einer Leichtigkeit, die alle Erwartungen übertrifft; aber die Uebereinstimmung ist erkünstelt, und die Lösungen bestehen in Zirkelschlüssen und ungerechtfertigten Annahmen. — Die erstere Richtung ist fähig, durch Berichtigungen erweitert zu werden; die andere muß sogleich bei ihrem ersten Auftreten durch Berichtigungen beschränkt werden.

Es ist das Letzte in hohem Grade der Fall bei den Ansichten, welche Schröder in seiner Schrift: „Die Siedhitze u. s. w.“, und in diesen Ann. Bd. LXII S. 184 ff. und S. 337 ff., ausgesprochen hat. Dafs dies der Fall ist, dafs er aber auch einige wichtige empirische Wahrnehmungen gemacht hat, wird das Folgende darthun.

Die erste interessante und neue Wahrnehmung Schröder's ist, dafs nicht nur analoge Paare von Substanzen, bei gleicher Differenz in der Zusammensetzung, gleiche Differenz des Siedpunkts zeigen, sondern dafs dies auch oft bei solchen Paaren von Verbindungen der Fall ist, welche nach ihren Reactionen und allen bisher darüber erkannten nicht analog sind (keine gleiche Verschiedenheit der rationellen Zusammensetzung haben).

Ich habe früher gezeigt, dafs alle Alkoholarten um 40° niedriger sieden, als die aus ihnen entstehenden Säurehydrate. Jede Alkoholart enthält in ihrer Formel  $H_4$  mehr, und  $O_2$  weniger, als das entsprechende Säurehydrat. Nun hat Schröder gefunden, dafs auch das Camphogen, welches  $H_4$  mehr und  $O_2$  weniger enthält, als das Cuminol, um 40° niedriger siedet, als dieses, und dafs bei Menthen und Campher ganz dasselbe stattfindet. Aber Camphogen und Cuminol, Menthen und Campher zeigen keine chemische Analogie mit Holzgeist und Ameisensäurehydrat, Alkohol und Essigsäurehydrat, Amyloxydhydrat und Valeriansäurehydrat, und doch ist bei gleicher Differenz der Zusammensetzung für jedes Paar die Siedpunktsdifferenz dieselbe.

Wir werden weiter unten betrachten, welche Fol-

gerungen sich hieraus ziehen lassen. Schröder'n gelang es indess, da er alle Verbindungen, ohne Rücksicht auf chemische Analogie, mit einander verglich (während ich mich, den Plan meiner Arbeit gemäß, auf solche beschränken mußte, für welche chemische Analogie nachgewiesen ist), eine gröfsere Anzahl von Siedpunktsdifferenzen, welche bestimmten Zusammensetzungs-differenzen entsprechen, zu ermitteln.

Eine solche Erweiterung der von mir aufgefundenen Regelmässigkeit ist, schon als empirische Wahrnehmung, sehr wichtig. Schröder hat noch eine andere hinzugefügt, welche gleichfalls alle Aufmerksamkeit verdient.

Der Zusammenhang zwischen gleicher Differenz der atomistischen Constitution und der Siedpunkte wurde gefunden, indem man die Formeln für die Verbindungen so annahm, wie sie die Chemie als die wahrscheinlichste ergeben hat. Schröder hat nun Vergleichen der Art zwischen den atomistischen Formeln und den Siedpunkten noch ausgedehnt, indem er zeigte, dafs die auf dem ersteren Wege ermittelten Constanzen in den Siedpunktsdifferenzen sich wiederfinden, wenn man die Atomgewichte einiger Substanzen verdoppelt, wenn man die Formel von zwei Atomen einiger Verbindungen mit der Formel Eines Atoms anderer Verbindungen vergleicht.

Die Formeln der Alkoholarten enthalten  $H_4$  mehr und  $O_2$  weniger als die Formeln der entsprechenden Säurehydrate; die ersteren siedend um  $40^\circ$  niedriger als die letzteren. Die Formel von 2 Atomen Aether



enthält  $H_4$  mehr und  $O_2$  weniger als die Formel von 1 Atom Essigäther, und der Aether siedet um nahe  $40^\circ$  niedriger als der Essigäther.

So fand Schröder die Constanz in den Siedpunktsdifferenzen noch in vielen Fällen wieder, indem er die Atomgewichte doppelt nahm, die Formel für 2 Atome

von

von ihnen zur Vergleichung benutzte. Die Zahl der für ihn vergleichbaren Substanzen wurde damit zugleich vergrößert, und er konnte auf diese Art noch verschiedene Siedpunktsdifferenzen ermitteln, welche bei bestimmten Zusammensetzungs-differenzen sich zeigen. Ich brauche diese Ermittlungen hier nicht aufzuzählen, da eine Besprechung des Princip's, auf welches hin er eine solche Verdopplung mancher Formeln und Atomgewichte vornahm, viel wichtiger ist.

Bei meinen ersten Vergleichungen der Siedpunkte analoger Körper hob ich den Einfluß der Condensation im Gaszustand (d. h. wie viel Volume 1 Atomgewicht einer Verbindung im Gaszustand einnimmt) nicht genug hervor; auf die Nothwendigkeit, sie zu berücksichtigen, machte ich in meinen »Bemerkungen zur Volumtheorie« aufmerksam, und meine Ansichten darüber sind ausführlicher in dem L. Band der Annalen der Chemie und Pharmacie, S. 138 ff., entwickelt. Sie weichen von denen, welche Schröder jetzt aufgestellt hat, ab, und ich muß hervorheben, was für und was gegen jede Ansicht spricht.

Meine Ansicht ging dahin, daß bei analogen Verbindungen, wenn auch verschiedene Paare derselben verschiedene Condensation haben, gleicher Differenz der Zusammensetzung doch immer gleiche Siedpunktsdifferenz entspricht; daß z. B. die Aethylverbindungen  $19^{\circ}$  höher sieden als die entsprechenden Methylverbindungen, mag man nun Aethyl- und Methylverbindungen vergleichen, die im Gaszustand auf 4 Volum condensirt sind, oder solche, die im Gaszustand auf 2 Vol. condensirt sind.

Diese Ansicht war nicht ohne triftige Erfahrungsgründe angenommen. — Daß die correspondirenden Aethyl- und Methylverbindungen, welche im Gaszustande auf 4 Volume condensirt sind, bei einer Zusammensetzungs-differenz  $= C_2 H_4$  eine Siedpunktsdifferenz von etwa  $19^{\circ}$  zeigen, steht fest. Beobachtungen an mehreren Aethyl-

und Methylverbindungen, welche im Gaszustande auf 2 Volume condensirt sind (wie oxalsaures und bernsteinsaures Aethyl- und Methyloxyd) ergeben nun ganz dieselbe Differenz, 19° etwa, für diese, welche, nach den jetzt für sie als gültig anerkannten Formeln, sich gleichfalls in ihrer Zusammensetzung um  $C_2H_4$  unterscheiden.

Schröder ist hingegen der Ansicht, daß man die Siedpunkte und die Formeln organischer Verbindungen nur vergleichen könne, wenn man die letztere so schreibt, daß dem durch sie ausgedrückten Atomgewicht eine Condensation auf 4 Volume im Gaszustand entspreche. Die Formel des Aethers,  $C_4H_{10}O$ , wonach diese Verbindung im Gaszustand auf 4 Volume condensirt wäre, verdoppelt Schröder zu  $C_8H_{20}O_2$ , um sie, seiner Ansicht nach, mit den Formeln der meisten andern Substanzen vergleichbar zu machen.

Mehrere Beobachtungen scheinen diese Ansicht Schröder's zu bestätigen, andere scheinen aber auch bestimmt dagegen zu sprechen, und diese sind von ihm nicht genug berücksichtigt worden.

Ist meine Ansicht die richtige, so müßte die Siedpunktsdifferenz zwischen Methyloxyd und Aethyloxyd, Methylsulfid und Aethylsulfid, oxalsaurem Aethyloxyd und oxalsaurem Methyloxyd, bernsteinsaurem Aethyloxyd und bernsteinsaurem Methyloxyd (Substanzen, für welche die bisher für sie angenommenen Formeln eine Condensation auf 2 Volume im Gaszustand ausdrücken) dieselbe seyn, wie die zwischen essigsaurem Aethyloxyd und essigsaurem Methyloxyd (welche im Gaszustand auf 4 Volume condensirt sind) u. s. w. Die Beobachtungen bestätigen dieß für die oxalsauen und bernsteinsauen Verbindungen, aber nicht für die Oxyde und Sulfide, wofern die (zum Theil etwas unbestimmten) Angaben für diese völlig richtig sind.

Ist Schröder's Ansicht die richtige, so muß für die ersteren Verbindungen (Aethyl- und Methyloxyd u. s. w.)

die Siedpunktsdifferenz doppelt so groß seyn, als für die letzteren (essigsaures Aethyl- und Methyloxyd u. s. w.). Denn indem, nach seiner Ansicht, die Formeln der ersten verdoppelt werden müssen, so daß auch sie einer Condensation auf 4 Volume im Gaszustand entsprechen, wird auch die Differenz der Zusammensetzung verdoppelt. Aethyl- und Methyloxyd schreibt Schröder nicht  $C_4H_{10}O$  und  $C_2H_6O$ , sondern  $C_8H_{20}O_2$  und  $C_4H_{12}O_2$ . Die Differenz der Zusammensetzung ist somit nach ihm bei dieser und bei allen Aethyl- und Methylverbindungen, die man bisher als im Gaszustand auf 2 Volume condensirt betrachtete,  $= 2 \times C_2H_4$ , während sie bei den im Gaszustande auf 4 Volume condensirten  $= C_2H_4$  ist; und die Siedpunktsdifferenz zwischen Aethyl- und Methyloxyd, Aethyl- und Methylsulfid, oxalsaurem und bernsteinsaurem Aethyl- und Methyloxyd muß, nach ihm, doppelt so groß seyn, als die zwischen essigsaurem Aethyl- und Methyloxyd. — Die Beobachtungen bestätigen ihm dies bei den Oxyden und Sulfiden, und sie widerlegen es bei den oxalsauren und bernsteinsauren Verbindungen.

Für beide Ansichten sprechen also Beobachtungen, und so lange einzelne von diesen nicht als unrichtig nachgewiesen sind, läßt sich für keine Ansicht mit Bestimmtheit entscheiden, läßt sich nicht absprechen, ob mit gleicher Zusammensetzungsdifferenz gleiche Siedpunktsdifferenz nur dann verbunden sey, wenn alle Formeln eine Condensation auf 4 Vol. im Gaszustand ausdrücken, oder ob, wie ich es annahm, bei analogen Verbindungen, deren Formeln eine Condensation auf 2 Vol. ausdrücken, derselben Zusammensetzungsdifferenz dieselbe Siedpunktsdifferenz entspreche, wie bei analogen Verbindungen, deren Formeln eine Condensation auf 4 Vol. ausdrücken. Die letzte Ansicht hat das für sich, daß nach ihr die Formeln ungeändert so bleiben, wie sie die rein chemischen Untersuchungen jetzt als die wahrscheinlichsten hingestellt ha-

ben; Schröder's Ansicht hat dagegen das für sich, daß sie durch die Verdopplung der Formeln, wie schon oben gezeigt wurde, Regelmäßigkeiten in den Siedpunktsdifferenzen da wiederfindet, wo sie ohne seine Voraussetzung sich nicht nachweisen lassen; doch widersprechen auch seiner Ansicht Beobachtungen, was auch Schröder selbst einsieht, wie er denn z. B. S. 133 seiner Schrift meint, das oxalsaure Methyloxyd sey entweder nicht die Verbindung, für welche sie gehalten werde, oder ihre Siedhitze falsch bestimmt. Die erstere Muthmaßung Schröder's widerlegen die chemischen Eigenschaften; der zweiten steht entgegen, daß die Siedpunktsbestimmung mit einer andern, gleichfalls von den Beobachtungen unterstützten, Ansicht vollkommen in Einklang steht. Ein ähnliches Urtheil müßte Schröder über das bernsteinsaure Methyloxyd fällen, welches ich jedoch in seiner Schrift in dieser Beziehung nicht besprochen finde.

Ständen Schröder's Ansicht keine Beobachtungen entgegen, so wäre dargelegt, daß zur Vergleichung der Siedpunkte die Formeln immer so geschrieben werden müssen, daß sie einer Condensation auf 4 Volume im Gaszustand entsprechen. (Das Essigsäurehydrat ist zwar im Gaszustand auf 3 Volume condensirt, und Schröder ändert die Formel nicht ab, scheint indeß die Bestimmung der Condensation für nicht ganz zuverlässig zu halten.) Schröder sieht diess als einen Beweis dafür an, daß wirklich als das Gewicht Eines Atoms vieler Verbindungen zu betrachten sey, was bisher als das Gewicht von 2 Atomen betrachtet wurde. Eine solche Folgerung wäre indessen sehr gewagt; es kann sehr leicht in Beziehung auf die Vergleichung der Siedpunkte die Zusammensetzung zweier Atome eines Körpers der Zusammensetzung Eines Atoms eines andern vergleichbar seyn. Das Gewicht von 3 Atomen Schwefel erfüllt im Gaszustand dasselbe Volum, wie das Gewicht von 1 Atom Sauerstoff; das Gewicht von 2 Atomen Blei ist dem Ge-



wicht von 1 Atom Silber in Hinsicht auf die specifische Wärme vergleichbar. So wenig es sich an der Dichtigkeit im Gaszustand und an der specifischen Wärme bewährt, daß die Quantitäten, bei deren Vergleichung eine gewisse Regelmäßigkeit sich zeigt, das Verhältniß der wahren Atomgewichte geben, so wenig kann man eine solche Deduction aus den Regelmäßigkeiten bezüglich des Siedpunkts zugestehen. Ein solches Verfahren führt nur zu Widersprüchen.

Die Verdopplung der Formeln des Aethers, des Holzgeistes, u. s. w. zum Behuf der Vergleichung der Siedpunkte, kann somit nicht als die wahren Atomgewichte dieser Siedpunkte hervorbringend angesehen werden. — Dieser Gegenstand verdient indess noch in anderer Beziehung besondere Besprechung.

Verdoppelt man die Formel des Methyloxyds, so wird sie  $C_4H_{12}O_2$ , und die durch diese Formel ausgedrückte Quantität Methyloxyd hat dieselbe Condensation im Gaszustand, wie Ein Atomgewicht Alkohol (gleichfalls  $C_4H_{12}O_2$ ). Diese Substanzen haben sehr verschiedene Siedhitze; der Alkohol siedet bei  $78^\circ$ , das Methyloxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig.

Es führt dies Verhalten wieder auf die schon mehrfach discutierte Frage, ob isomere Verbindungen von gleichem Atomgewicht und gleicher Dampfdichtigkeit gleiche physikalische Eigenschaften haben müssen oder können, oder ob die physikalischen Eigenschaften bei ihnen stets verschieden seyen; ob eins von diesen Möglichkeiten für alle, oder nur für gewisse physikalische Eigenschaften statt habe.

Die Untersuchung hierüber kann bis jetzt nur in Rücksicht auf die am besten studirten Eigenschaften, den Siedpunkt und die Dichtigkeit, geführt werden. Es fragt sich also, ob die Dichtigkeit und die Siedpunkte bei isomeren Substanzen mit gleicher Dampfdichtigkeit, nur von der Natur und der Anzahl der in Einem Atom der Ver-

bindung enthaltenen elementaren Atome (von der empirischen Atomconstitution), oder auch von ihrer Anordnung zu näheren Bestandtheilen (von der rationellen Constitution) abhängen.

Ich warf diese Frage zuerst in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXI S. 182, auf. Ohne sie hier entscheiden zu wollen, machte ich darauf aufmerksam, dafs bei den am besten untersuchten Substanzen dieser Art die Dichtigkeit und der Siedpunkt innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler übereinstimmend gefunden worden sind.

Schröder widersprach dem in seiner Schrift: »die Molecularvolume u. s. w.« (S. 144 und 150 ff.). Nach dem, was er dort anführt, sollen isomere Substanzen von gleicher Dampfdichte verschiedene Siedpunkte und verschiedene Dichtigkeit (bei gleichen Abständen von den Siedpunkten) haben können; und nicht nur für solche Körper von gleichem Atomgewicht, gleicher procentischer Zusammensetzung und gleicher Dampfdichtigkeit, welche verschiedene rationelle Constitution haben (metamere), sey diels möglich, sondern auch durch Abkühlung identischer Dämpfe sollten in verschiedenen Fällen Flüssigkeiten mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften entstehen können.

Ich replicirte, namentlich gegen die letztere Behauptung, in meinen »Bemerkungen zur Volumtheorie« (S. 132 ff.); auch hier beharrte ich indefs nur dabei, dafs die am ersten untersuchten metameren Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit gleiches specifisches Gewicht und gleichen Siedpunkt zeigen; ohne entscheiden zu wollen, dafs alle isomere Substanzen diese Eigenschaft gleich haben müssen.

In meiner letzten Abhandlung (Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. L S. 139 ff.) bewies ich nochmals, dafs isomere und selbst polymere Körper bei gleichen Abständen vom Siedpunkt gleiches specifisches Gewicht

haben; ich hob nochmals hervor, daß für verschiedene metamere Körper von gleicher Dampfdichtigkeit die Siedpunkte identisch gefunden worden sind, machte aber auch auf einige Beobachtungen aufmerksam, wonach gewisse Säurehydrate mit Aethyl- oder Methylverbindungen gleiche atomistische Zusammensetzung und Dampfdichtigkeit, aber verschiedene Siedpunkte, haben sollen; was nachweisen würde, daß metamere Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit zwar gleichen Siedpunkt haben können, aber nicht nothwendig haben müssen.

Schröder stimmt in seiner neuen Schrift »die Siedhitze u. s. w.« (S. 44) mit diesen Ansichten in so weit überein, als auch, nach ihm, das specifische Gewicht isomerer Substanzen bei gleichen Abständen von den Siedpunkten gleich ist. Allein er glaubt, daß isomere Substanzen, deren rationelle Zusammensetzung verschieden ist, stets verschiedene Siedpunkte haben (S. 33 seiner Schrift).

Den Beweis hierfür sucht er zuerst (S. 5 ff.) zu führen, indem er die Siedpunkte polymerer und isomerer Substanzen mit einander vergleicht. Er ist der Ansicht, aus dieser Zusammenstellung gehe hervor, daß isomere Körper sehr oft ganz verschiedene Siedhitze haben. Sieht man indess von den Verbindungen ab, deren Isomerie mit anderen nur auf einer Verdopplung ihrer Formeln nach den oben angegebenen Principien beruht, und von den Körpern, deren chemische Eigenthümlichkeit mit Grund angefochten worden ist, so beweisen die dort von ihm aufgezählten Fälle mehr, daß isomere Substanzen gleiche Siedhitze haben können, als das Gegentheil.

Hauptsächlich aber erörtert Schröder diesen Gegenstand Seite 58 ff. seiner Schrift. Seine Erörterung knüpft sich hier an die Discutirung folgender Thatsachen.

Essigsäures Methyloxyd und Ameisensäures Aethyloxyd haben gleiche empirische und verschiedene rationelle Constitution. Der Siedpunkt ist beobachtet für

das erstere von Dumas und Peligot zu  $58^{\circ}$ , für das letztere von Liebig zu  $53^{\circ}$ .

Eben so valeriansaures Aethyloxyd (beobachteter Siedpunkt, nach Otto,  $133^{\circ}$ ), und essigsäures Amyloxyd (beobachtete Siedpunkt, nach Cahours,  $125^{\circ}$ ).

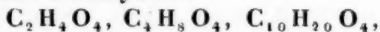
Aus diesen Beobachtungen schliesse ich, daß die Siedpunkte des essigsäuren Methyloxyds und des ameisensäuren Aethyloxyds gleich seyen, und eben so die des valeriansäuren Aethyloxyds und des essigsäuren Amyloxyds.

Schröder im Gegentheil schließt daraus, daß sie verschieden seyen.

Die Berechnung, welche ich (Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. L S. 132) dafür mitgetheilt habe, ergibt für die ersten den gemeinschaftlichen Siedpunkt zu  $55^{\circ}$ , für die letzteren zu  $131^{\circ}$ . Diese Rechnung ist nach dem Princip geführt, daß dem Zutreten von  $C_2H_4$  zu der Formel einer Substanz, wenn die neue Formel eine analoge Substanz ausdrückt, eine Siedpunktserhöhung um  $19^{\circ}$  entspreche.

Die unmittelbaren Beobachtungen ergeben diese Siedpunktsdifferenz nicht immer  $19^{\circ}$  genau, fast alle aber geben sie zwischen  $16^{\circ}$  und  $22^{\circ}$ . Ich bin der Ansicht, daß diese Abweichungen nur auf der Unsicherheit der Beobachtungen beruhen; Schröder meint, diels sey nicht der Fall.

Er glaubt, gleiche Siedpunktsdifferenz bei gleicher Zusammensetzungsdifferenz zeige an, daß die rationelle Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen um denselben näheren Bestandtheil verschieden sey. Es giebt z. B. mehrere Säurehydrate:



deren Formeln sich um  $C_2H_4$ ,  $2.C_2H_4$  u. s. f. unterscheiden, und wo für den Mehrgehalt von je  $C_2H_4$  der Siedpunkt  $19^{\circ}$  höher liegt. Schröder sieht diels als Beweis an, daß die zweite Säure die näheren Bestand-

theile der ersteren  $+C_2H_4$  als näheren Bestandtheil, die dritte die näheren Bestandtheile der zweiten  $+2.C_2H_4$  als nähere Bestandtheile in sich enthalte. — Eben so giebt es verschiedene Alkoholarten:  $C_2H_5O_2$ ,  $C_4H_{12}O_2$ ,  $C_{20}H_{24}O_2$ , wo Schröder auch glaubt, die Differenzen der empirischen Zusammensetzung:  $C_2H_4$ ,  $3.C_2H_4$ , seyen als nähere Bestandtheile in den letzteren Verbindungen enthalten. (Diese Ansicht ist ungegründet, wovon später.)

Allein das Zutreten von  $C_2H_4$  als einem näheren Bestandtheil, bringt, nach ihm, nicht immer dieselbe Siedpunktserhöhung hervor. Denn wäre dem so, so müßten die oben angeführten Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen gleiche Siedpunkte haben. Schröder nimmt also an, lediglich um kleine Siedpunktsdifferenzen zu erklären, es gebe zwei nähere Bestandtheile  $C_2H_4$ , welche isomer, aber von verschiedenem Einfluß auf die Siedhitze seyen; das Zutreten des einen, des Elayls, erhöhe die Siedpunkte um  $17^\circ$ , das Zutreten des andern, des Methylen, erhöhe ihn um  $21^\circ$ .

Dafs man mit solchen Annahmen jede Siedpunktsbeobachtung berechnen, und sich auch mit falschen Beobachtungen in Uebereinstimmung setzen kann, ist offenbar. Denn aus den Siedpunktsbeobachtungen allein, aus keiner andern Betrachtung, wird von Schröder bestimmt, ob  $C_2H_4$  als Elayl oder als Methylen zutrete; und wird dann nach dieser Annahme wieder rückwärts gerechnet, so kommt natürlich ein mit der Siedpunktsbeobachtung überaus wohl übereinstimmendes Resultat heraus. Unterscheiden sich die Formeln zweier analogen Verbindungen um  $3.C_2H_4$ , so kann Schröder die beobachtete Siedpunktsdifferenz sehr genau berechnen. Nach dem, was ich darüber mitgetheilt habe, muß sie  $3.19=57^\circ$  seyn; ich habe nicht vier verschiedene Resultate in Bereitschaft, von welchen nur das am besten passende gezeigt wird, wie dies bei Schröder der Fall

ist. Je nachdem es nämlich der beobachteten Siedpunktdifferenz am besten genügt, nimmt er an, diese  $3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$  seyen 3 Aequivalente Methylen mit einer Siedpunktserhöhung um  $3 \cdot 21 = 63^\circ$ , oder 2 Aequiv. Methylen + 1 Aequiv. Elayl mit einer Siedpunktserhöhung um  $2 \cdot 21 + 1 \cdot 17 = 59^\circ$ , oder 1 Aequiv. Methylen + 2 Aequiv. Elayl mit einer Siedpunktserhöhung um  $1 \cdot 21 + 2 \cdot 17 = 55^\circ$ , oder 3 Aequiv. Elayl mit einer Siedpunktserhöhung um  $51^\circ$ . Hierzwischen hat er die Wahl, und eine von diesen Möglichkeiten kommt doch gewiss der Beobachtung, auch wenn sie falsch ist, auffallend nahe.

Die Aufstellung solcher Ansichten scheint mir nicht zur Wahrheit hinzuführen, wohl aber davon zu entfernen. Mit demselben Rechte, wie es Schröder that, — und mit noch besserem Erfolg, was die genaue Berechnung auf falschen Beobachtungen angeht — könnte man annehmen,  $\text{C}_2\text{H}_4$  bewirke, zu einer Formel hinzutretend, bald eine Siedpunktserhöhung um  $16^\circ$ , als Metaelayl, bald eine von  $17^\circ$  als Elayl, bald eine um  $18^\circ$  als Paraelayl, bald eine um  $19^\circ$  als Metamethylen, bald eine um  $20^\circ$  als Paramethylen, bald eine um  $21^\circ$  als Methylen u. s. f. Denn Schröder's Ansicht über eine Verschiedenheit in der Siedpunktserhöhung durch das Zutreten von  $\text{C}_2\text{H}_4$  gründet sich nicht darauf, dafs in den Verbindungen bald Elayl, bald Methylen durch sonstige Betrachtungen nachgewiesen ist (im Gegentheil zeigt Alles, woraus man auf die rationelle Constitution der betreffenden Verbindungen schliessen kann, dafs  $\text{C}_2\text{H}_4$  weder als Elayl, noch als Methylen, überhaupt gar nicht als näherer Bestandtheil, in ihnen enthalten ist), sondern aus der Siedpunktsbeobachtung schliests er, ob er Elayl oder Methylen annehmen soll, und aus der Annahme berechnet er dann den Siedpunkt.

Wenn in Einer Reihe analoger Verbindungen mit dem Zutreten von  $\text{C}_2\text{H}_4$  regelmäfsig eine Siedpunktserhöhung, um  $17^\circ$  etwa, in einer andern Reihe von den

ersteren verschiedener, aber unter sich analoger, Verbindungen mit dem Zutreten von  $C_2H_4$  regelmässig eine Siedpunktserhöhung von  $21^\circ$  etwa verbunden wäre, so hätte Schröder's Unterscheidung die Siedpunktserhöhung, wo  $C_2H_4$  Zutritt, doch irgend eine, wenn auch noch so schwache, Stütze, denn die Verschiedenheit liegt innerhalb der Gränzen der Unsicherheit der Beobachtungen.

Schröder sucht in der That auf eine solche Betrachtung zu fusen, um nachzuweisen, dafs das Zutreten von  $C_2H_4$  den Siedpunkt bald um  $17^\circ$ , bald um  $21^\circ$  erhöhe. »Als Bestandtheil der Säuren scheint es die Siedhitze um  $21^\circ$ , zu erhöhen, als Bestandtheil der Alkohole um  $18^\circ$ «, sagt er S. 58 seiner Schrift, und nimmt alsdann für den letzteren Fall  $17^\circ$  als die richtigere Zahl an.

Ameisensäurehydrat ( $C_2H_4O_4$ ) siedet bei  $99^\circ$  nach Liebig; Essigsäurehydrat ( $C_2H_4O_4 + C_2H_4$ ) bei  $120^\circ$  nach Dumas;  $21^\circ$  höher. Diese Beobachtungen bestätigen Schröder's Ansicht scheinbar. — Das Valeriansäurehydrat ( $C_2H_4O_4 + 4.C_2H_4$ ) siedet, nach Dumas, bei  $175^\circ$ , und sollte doch, nach Schröder's Ansicht, bei  $99 + 4.21 = 183^\circ$  siedend.

Schröder geht jetzt sogleich von dem vorhin Geäußerten ab. Das Essigsäurehydrat ist, nach ihm, Ameisensäurehydrat + Methylen; aber das Valeriansäurehydrat ist, nach ihm, nicht Ameisensäurehydrat + 4 Aequiv. Methylen, wie man erwarten sollte, sondern Ameisensäurehydrat + Bimethylen + Biethyl, damit sich der Siedpunkt zu  $99 + 2.21 + 2.17 = 175^\circ$  berechne. Das heifst,  $C_2H_4$ , was vorhin als Methylen Bestandtheil der Säuren seyn sollte, soll jetzt plötzlich als Ethyl Bestandtheil derselben seyn.

Bei den Alkoholarten geht es nicht besser. Erst meint Schröder,  $C_2H_4$  scheine in ihnen als Ethyl enthalten zu seyn; den Alkohol betrachtet er als Holzgeist + Ethyl. Das Amyloxydhydrat sollte bei ihm conse-

quenterweise Holzgeist +4 Aequiv. Elayl seyn. Aber dann berechnete sich der Siedpunkt zu  $129^{\circ}$ , beobachtet ist aber durch Cahours  $132^{\circ}$ , und deshalb nimmt Schröder an, das Amyloxydhydrat sey Holzgeist +3 Aequiv. Elayl +1 Aequiv. Methylen. Das heisst, während früher Elayl Bestandtheil der Alkoholarten seyn sollte, soll es jetzt plötzlich das Methylen seyn.

Ich habe den Siedpunkt des Amyloxydhydrats zu  $135^{\circ}$  berechnet (Ann. d. Chemie und Pharmacie, Bd. L S. 132). In dem hiesigen Laboratorium hat Dr. Rieckher ihn stets zu  $134^{\circ}$  beobachtet. Demgemäfs müßte man es, nach Schröder's Ansicht, als Holzgeist +2 Aequiv. Elayl +2 Aequiv. Methylen ansehen.

Ich glaube es tritt hier sehr deutlich hervor, daß Schröder's Unterscheidung zwischen  $C_2H_4$  als Methylen und Elayl ungegründet ist, daß sie ungegründet wäre, selbst wenn  $C_2H_4$  in allen diesen Verbindungen als näherer Bestandtheil sich befände, zu welcher Annahme gar nichts berechtigt. Diese Unterscheidung ist nur ein Vehikel, um Rechnungen zu machen, die auf  $1^{\circ}$  genau mit Beobachtungen stimmen, welche auf  $3^{\circ}$  oder  $4^{\circ}$  oder mehr ungenau sind, und um nebenbei eine Siedpunktdifferenz für isomere Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit zu erkünsteln, die nicht existirt.

Was bei solchen Annahmen herauskommt, zeigt sich bald. Schröder meint (S. 64 seiner Schrift), die *Umsetzung* des Elayls in Methylen und umgekehrt sey etwas sehr häufiges. In der That macht er sehr oft die Annahme, dieß fände statt; allein in der Natur scheint es weniger oft der Fall zu seyn, wohl gar nicht. Mit einer solchen Umsetzung findet doch immer auch die Bildung einer neuen, mit der vorigen nur isomeren, Verbindung statt. Es ist sehr auffallend, wie Schröder den Beweis zu führen sucht, daß die Valeriansäure in ihrem Aether nur isomer ist, nicht identisch, mit der Säure in ihrem Hydrat, was er allein daraus erkennt,



dafs die Siedpunktsdifferenz zwischen diesen beiden Verbindungen zu  $42^{\circ}$  beobachtet wurde, und nicht zu  $44$  oder  $45^{\circ}$ , wie bei andern Säurehydraten und den entsprechenden Aetherarten. Ich hatte diese Verschiedenheit in der That nur als auf Beobachtungsfehlern beruhend betrachtet. Noch merkwürdiger ist aber, dafs die Buttersäure in ihrer Verbindung mit Aethyloxyd nur isomer, nicht aber identisch ist mit der Buttersäure in ihrer Methyloxydverbindung und in ihrem Hydrat, was alles nur aus einem Paar ungefähren Siedpunktsangaben, welche die Differenzen hier nicht genau so ergeben, wie bei den entsprechenden ameisensauren und essigsauren Verbindungen, deducirt wird.

Solche Schlufsfolgerungen lassen sich nur ziehen bei einer völligen Verkennung des eigentlichsten Hülfsmittels zur Auffindung der rationellen Constitution, des chemischen Verhaltens, und ausserdem bei einem zu weit getriebenen Vertrauen auf die Richtigkeit der Siedpunktsbeobachtungen, was darauf beruht, dafs Schröder sich nicht der verschiedenen, an sich gleich guten, Beobachtungen für dieselben Substanzen erinnerte. Er meint (S. 65 seiner Schrift), aus seinen Untersuchungen gehe hervor, dafs bei allen sorgfältig beobachteten Substanzen, deren Analyse und Dampfdichte in Uebereinstimmung stehen, deren Siedpunkt als constant beobachtet und angegeben wurde, ein Fehler von nur 2 bis 3 Graden selbst in sehr hohen Temperaturen nur sehr selten anzunehmen sey (d. h. er bringt seine Rechnungen auf die eben angegebene Weise mit den Beobachtungen in so genaue Uebereinstimmung). Es wäre recht gut, wenn dem so wäre; allein dem ist leider nicht so. Unter der Fehlergränze einer Beobachtung versteht man nämlich noch etwas anderes, als die Unsicherheit der Angabe, bis zu welchem Theilstrich des gerade gebrauchten Thermometers das Quecksilber bei dem Kochen einer gerade untersuchten Substanz in einem gerade angewandten Ge-

fäfs stieg. Diese Ablesung wird gewifs auf 2° bis 3° genau vorgenommen; allein ob die Ablesung jetzt den Siedpunkt einer Substanz von der Formel, wie man sie aus der Analyse (oft einer andern Portion der Substanz) ableitet, auch auf 2° oder 3° genau gebe, das ist eine andere Frage. Für die meisten Substanzen, die in diesen Untersuchungen über den Siedpunkt genannt werden, haben wir nur Eine Beobachtung; nehmen wir aber die recht gut untersuchten, wofür verschiedene Bestimmungen vorliegen, so erhält man eine von Schröder's Meinung abweichende Ansicht über die Genauigkeit der Angaben. Der Holzgeist siedet z. B. nach Kane bei 60°, nach Dumas und Péligot bei 66°; der Ameisensäureäther nach Döbereiner bei 56°, nach Liebig bei 53°; der Essigsäureäther nach Thénard bei 71°, nach Dumas und Boullay bei 74°; das Essigsäurehydrat nach Mitscherlich's Angabe bei 114°, nach Dumas und Liebig's Angaben bei 120°. Unter solchen Umständen behaupten wollen, dafs die Siedpunktsdifferenz zwischen Valeriansäurehydrat und Valeriansäureäther verschieden sey von der zwischen Essigsäurehydrat und Essigsäureäther, erklären wollen, dafs und warum die Verschiedenheit 4° betragen müsse, scheint mir für die Wissenschaft wenig nutzbringend zu seyn.

Schröder's Erklärungsweise ist ihm mitunter selbst aufgefallen, so bei dem Buttersäureäther (S. 72 seiner Schrift), dafs nämlich die hierin enthaltene Säure nicht identisch, nur isomer, seyn solle mit der in den Buttersäureholzäther enthaltenen. Er meint, dafs man leicht zu einem Zweifel an der vollkommenen Genauigkeit der Beobachtungen für den Siedpunkt des Buttersäureäthers sich veranlafst sehen könne. Dieser letztere ist ganz übereinstimmend gefunden worden zu 110°, von Pelouze und Gélis, die ihn aus Buttersäure bereiteten, welche durch Gährung von Zucker mit Käsestoff dargestellt war, und von Lerch, der ihn mit Buttersäure aus

der Butter bereitete. Schröder's Rechnung giebt den Siedpunkt  $8^{\circ}$  höher, wenn er nicht annehmen will, die Säure sey darin in einer besonderen isomeren Modification enthalten. Er findet also Schwierigkeiten, die einzige Buttersäureverbindung von zuverlässig bestimmtem Siedpunkt zu berechnen, denn Pelouze's und Gélis's Angaben sind immer schwankend; sie sagen nur, der Buttersäureäther siede gegen  $110^{\circ}$  hin, das Hydrat gegen  $164^{\circ}$  hin, der Buttersäureholzäther gegen  $102^{\circ}$  hin. Meine Berechnung der Siedpunkte giebt in der That für die beiden letzteren Verbindungen etwas niedrigere Siedpunkte; für den Buttersäureäther aber eine mit Lerch's bestätigender Beobachtung übereinstimmendes Resultat.

Ich glaube, daß Schröder's Annahme,  $C_2H_4$  könne bald eine Siedpunktserhöhung um  $17^{\circ}$ , bald eine um  $21^{\circ}$  hervorbringen, nach allem diesen als unzulässig erscheint, und als schädlich in sofern, als sie falsche Beobachtungen scheinbar bestätigt. Auf der andern Seite habe ich schon früher (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. L S. 139) darauf aufmerksam gemacht, daß für einige von den Substanzen, deren Siedpunkte ich dort berechnete, die Abweichung zwischen Rechnung und Erfahrung möglicherweise dadurch hervorgebracht worden sey, daß die zusammengestellten Körper, streng genommen, in Rücksicht auf ihre Condensation im Gaszustand, nicht vergleichbar sind. Ich führte sie dort neben den andern, eine bestimmte Regelmäßigkeit nachweisenden, Verbindungen auf, weil ich einestheils die Beobachtungen, die mit der aufgestellten Regelmäßigkeit nicht genau stimmen, nicht übergehen wollte, und weil ich andererseits nicht für wenige Körper besondere Annahmen machen wollte, wenn die Zahl der Beobachtungen zur Begründung derselben zu gering ist. Ich glaube noch, daß es besser ist, erst eine Regelmäßigkeit im Großen erkennen zu lernen, und dann erst an eine Erklärung der kleineren Abweichungen zu gehen, als für eine schein-

bare Erklärung dieser letzteren von vorn herein alles Mögliche als wirklich stattfindend anzunehmen.

Dafs es isomere Substanzen von verschiedener rationeller Constitution und gleicher Dampfdichtigkeit giebt, welche den Siedpunkt gleich haben, wird durch die vorhergehenden Betrachtungen bestätigt. Denn die Siedpunkte von essigsaurem Methyloxyd und ameisensaurem Aethyloxyd, so wie die von essigsaurem Amyloxyd und valeriansaurem Aethyloxyd sind innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler dieselben gefunden worden, und Schröder's Annahme, um eine Verschiedenheit bei ihnen zu deduciren, erweist sich als ungegründet. Metamere Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit *können* also gleiche Siedpunkte haben, aber sie *müssen* es nicht. Ich habe schon früher in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. L S. 140 ff.) hervorgehoben, wie die wichtigsten Anhaltspunkte, die man für die Entscheidung dieser Frage hat, darin liegen, dafs eine Reihe von Säurehydraten einer Reihe von Aetherarten metamer ist, dafs aber die Siedpunkte verschieden sind. Das Essigsäurehydrat ist dem ameisensauren Methyloxyd, das Buttersäurehydrat dem essigsauren Aethyloxyd, das Valeriansäurehydrat dem buttersauren Methyloxyd metamer, aber die Siedpunkte sind sehr verschieden; die Säurehydrate sieden um 82° etwa höher, als die metameren Aetherarten. Die hier genannten Aetherarten sind im Gaszustand alle auf 4 Volume condensirt, das Essigsäurehydrat, nach Dumas's Beobachtung, auf 3 Volume (für dieses wäre also die Siedpunktsdifferenz leicht erklärlich), aber die andern genannten Säurehydrate gleichfalls auf 4 Volume.

Die Möglichkeit, dafs metamere Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit verschiedene Siedpunkte haben können, scheint somit durch die Erfahrung nachgewiesen zu seyn; und damit zugleich, dafs der Siedpunkt nicht ausschließlich durch die empirische Atomconstitution bedingt sey, sondern auch durch die rationelle Zusammensetzung.

Nach

Nach dem Vorhergehenden kann bei Körpern, welche sonst sich analog sind, für gleiche empirische und verschiedene rationelle Zusammensetzung Gleichheit des Siedpunkts statthaben (z. B. wenn eine Aetherart mit einer anderen Aetherart metamer ist), aber die Siedpunkte können verschieden seyn bei nicht analogen Substanzen (z. B. wenn ein Säurehydrat mit einer Aetherart metamer ist).

Es kann somit der Siedpunkt nicht allgemein einen Anhaltspunkt abgeben, Verschiedenheit in der rationellen Zusammensetzung entdecken zu lassen, sondern nur in einzelnen Fällen; es tritt z. B. der Siedpunkt, in seiner Vergleichung mit der atomistischen Zusammensetzung, als Kennzeichen hinzu, um ein Säurehydrat von einer metameren Aetherart unterscheiden zu lassen. Aber auch in einem solchen Falle zeigt die Verschiedenheit des Siedpunkts nur eine Verschiedenheit in der rationellen Zusammensetzung an, ohne dafs daraus auch zugleich das Nähere, wie die rationelle Zusammensetzung verschieden sey, sich daraus ergebe. Schröder ist hier anderer Ansicht; er glaubt, die Siedhitze sey das wesentlichste Kennzeichen zur Ermittlung der Componenten (näheren Bestandtheile oder der rationellen Zusammensetzung) der Verbindungen, und auf seine Vergleichungen der Siedpunkte hat er ein merkwürdiges System der wichtigsten organischen Verbindungen gebaut.

Wenn man solche Folgerungen aus dem Siedpunkt einer Substanz macht, dafs man daraus bestimmen will, welche näheren Bestandtheile diese Substanz hat, so mufs doch vor allen Dingen nachgewiesen, oder doch mindestens eine Ansicht darüber ausgesprochen seyn, in welcher Art eine Abhängigkeit des Siedpunkts von der Zusammensetzung gedacht werden kann. *Empirisch* ist nachgewiesen, dafs in vielen Fällen mit einer gleichen Differenz der atomistischen Zusammensetzung eine gleiche Differenz des Siedpunkts verbunden ist; aber eine *Theorie*

darüber, weshalb dieß der Fall ist, muß nothwendig aufgestellt werden, wenn man theoretische Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der Körper, allein auf Betrachtung des Siedpunkts hin, entwickeln will.

Diese Theorie ist allerdings schwer zu geben. So bestimmt ein Zusammenhang zwischen der Differenz der Formeln analoger Körper und der Differenz ihrer Siedpunkte empirisch nachgewiesen ist, so schwer ist es, für das Warum? einen irgend haltbaren Begriff zu geben. Es ist dieß um so schwerer, fast unerklärlich für unsere jetzigen Kenntnisse über die theoretische Bedeutung des Begriffs Sieden, wenn der Siedpunkt nicht immer allein von der empirischen Atomconstitution, sondern manchmal auch von der rationellen Zusammensetzung abhängt.

Schröder hat auch nicht versucht, in dieser Beziehung eine Theorie zu geben. Er hat nicht zu entwickeln gesucht, in welcher Weise, durch die Veränderung welcher Kräfte, mit der Veränderung einer atomistischen Formel eine Veränderung des Siedpunkts verbunden ist, sondern seine Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der organischen Verbindungen stützt er lediglich auf die Annahme, gleiche Differenz des Siedpunkts und der atomistischen Formel zeige gleiche Differenz in der rationellen Zusammensetzung an.

Seine Beweise dafür, scheinen mir, unbefangen betrachtet, für das Gegentheil zu sprechen.

Holzgeist und Ameisensäurehydrat, Aether (nach Schröder  $C_8H_{20}O_2$ ) und Essigäther, Camphogen und Cuminol, Menthen und Campher, differiren in ihren Formeln um dieselbe Anzahl elementarer Atome, und in ihren Siedpunkten um dieselbe Anzahl Grade. Kann man aus dieser Regelmäßigkeit schließen, die *rationelle* Zusammensetzung sey bei allen Paaren gleich verschieden, oder ist, da die zusammengestellten Substanzen so ganz verschieden sind, zu folgern, die Gleichheit der Sied

punktsdifferenz stehe hier nur mit einer Gleichheit der Differenz in der empirischen Atomconstitution, nicht aber der rationellen, in Zusammenhang?

Mir scheint das Letztere der richtigere Schluss zu seyn, Schröder entscheidet sich für das Erstere.

2 Atome Kohlensäureäther ( $C_{10}H_{20}O_6$ ) enthalten  $C_2O_4$  mehr, als 2 Atome Aether ( $C_8H_{20}O_2$ ); 2 Atome bernsteinsaures Aethyloxyd ( $C_{16}H_{28}O_8$ ) enthalten  $C_2O_4$  mehr, als 1 Atom essigsaures Amyloxyd ( $C_{14}H_{28}O_4$ ); 1 At. benzoësaures Methylloxyd ( $C_{16}H_{16}O_4$ ) enthält gleichfalls  $C_2O_4$  mehr, als 1 Atom Retinnaphtha ( $C_{14}H_{16}$ ).

Das erste Glied eines jeden Paares siedet  $90^\circ$  höher, als das zweite,  $C_2O_4$  weniger enthaltende.

Das ist eine sehr interessante Wahrnehmung, die wir Schröder'n verdanken. Aber muß man aus ihr schliessen, daß diese Gleichheit der Siedpunktsdifferenzen hier nicht mit einem gleichen Unterschied der rationellen, sondern nur der empirischen, Constitution in Zusammenhang stehe, oder darf man, wie dieß Schröder thut, folgern, das erste Glied eines jeden Paares enthalte  $C_2O_4$  als näheren Bestandtheil, und neben diesem die näheren Bestandtheile des zweiten Glieds?

Und doch sind solche Folgerungen die ganze Basis der Ansichten Schröder's über die rationelle Zusammensetzung der organischen Verbindungen, obgleich es ihm selbst manchmal auffällt (S. 89 z. B.), daß auch dann, wenn mehrere Paare von Verbindungen sich nur darin unterscheiden, daß von Einem Element mehr oder weniger Atome in der Verbindung enthalten sind, — daß selbst in Fällen, wo auch, nach ihm, an eine gleiche Verschiedenheit der rationellen Zusammensetzung nicht zu denken ist, doch einer gleichen Differenz der empirischen Zusammensetzung eine gleiche Siedpunktsdifferenz entspricht.

Es erscheint somit die Grundlage der Schröder'-

schen Ansichten darüber, inwiefern aus dem Siedpunkt auf die rationelle Constitution der organischen Verbindungen zu schliessen sey, völlig unhaltbar. Auf die Folgerungen brauchen wir hier nicht weitläufig einzugehen. Sie konnten nur gezogen werden bei einer völligen Verkenennung dessen, was eigentlich eine Ansicht über die rationelle Constitution der Verbindungen leisten soll, nämlich, dafs sich dadurch das chemische Verhalten der Verbindungen erkläre. Eine Berücksichtigung dieses Umstands läfst sich nicht hinausschieben, wie es Schröder S. 137 seiner Schrift versucht, wo er sagt, er habe sie bei Seite liegen lassen, weil sonst für jede Körpergruppe eine eigene Abhandlung, für jede einzelne Substanz eine specielle Darstellung nöthig wäre. Berücksichtigt man nicht, dafs ein Schlufs auf die rationelle Constitution, den man aus einer Siedpunktsbeobachtung gezogen hat, mehr erklären soll, als nur die Siedpunktsbeobachtung, so nimmt man sich jede Controle für seine Schlusfolgerung. Man bestimmt alsdann zuerst die Constitution lediglich aus der Siedpunktsbeobachtung, und berechnet nachher den Siedpunkt aus der so angenommenen Constitution in grofser Uebereinstimmung mit der Beobachtung; was man einen Zirkelschlufs zu nennen pflegt. Schröder's Berechnung der Siedpunkte (diese Ann. Bd. LXII S. 184 und 337) ist weiter nichts, als der zweite Theil eines solchen Zirkelschlusses; der erste Theil ist seine Schrift über die Siedhitze, bis zu S. 92. — Ich mufs dieses hier anführen, weil man sich sonst täuschen könnte, da anscheinend nur wenig Annahmen für die Berechnung einer Menge von Siedpunkten von ihm gebraucht werden. Der Schlüssel dazu liegt darin, dafs die Elemente der Formel einer organischen Verbindung so vielerlei Combinationen zulassen, dafs sich gewöhnlich auch solche zu jenen Annahmen passende darunter finden; nicht immer, wie denn Schröder selbst, aufser den bisher von ihm angenommenen Radicalen, noch einige neue in Aussicht stellt.



Die Aufstellung solcher Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen konnte auch nur versucht werden, indem jeder Widerspruch unberücksichtigt blieb, welchen die Chemie machen muß. Schröder's Ansichten sind z. B. unbegründet, wenn in vielen organischen Verbindungen Wasser,  $H_2O$ , als näherer Bestandtheil enthalten ist. Daraus schließt er, nicht daß seine Ansichten der Wahrheit widersprechen, wohl aber, daß  $H_2O$  in den von ihm aufgezählten organischen Verbindungen nicht als näherer Bestandtheil enthalten sey, sondern eine besondere Art von Wasser, ein organisches Wasser, »Hydratwasser, ein mit dem unorganischen Wasser isomeres Radical.« — Auf diese Weise werden die Widersprüche entschieden, auf diese Weise werden die bisherigen Ansichten berichtigt, und auf diese Weise stellt es sich heraus, daß das buttersaure Methyloxyd = Methylen - Triäthyl - Bikohlenoxyd = Bihydrogen, der Aconitsäureäther = Methylen - Biäthyl - Bikohlenoxyd - Bihydrogen - Formyl - Kohlensäure ist u. s. w. Diese Ansichten über die rationelle Constitution scheinen etwas irrationell zu seyn; sie sind schon an und für sich der Art, daß ihre Werthlosigkeit kaum noch dadurch vergrößert wird, daß sich für die Verbindungen mehrere, unter einander ganz verschiedene, solcher sogenannten rationeller Constitutionen mit ganz gleichen Resultaten, was die Berechnung des Siedpunkts, nach Schröder, angeht, aufstellen lassen. Schröder hat das letztere selbst eingesehen (Seite 134 ff. seiner Schrift); man sieht nicht ein, wie er dessen ungeachtet solchen Deductionen einen gewissen Werth beilegen kann.

Solche Folgerungen sind es indeß, von welchen Schröder (S. 36 seiner Schrift) zeigen will, daß sie auch unter dem Gesichtspunkt der Einfachheit den bisherigen Ansichten vorzuziehen seyen. Er will hier »das Beispiel nachahmen, welches Kopp bei der Entwicklung seiner Ansichten über die Molecularvolume der un-

organischen Verbindungen gegeben hat,“ nämlich den von Schröder bisher so übel behandelten Satz, daß *caeteris paribus* eine Erklärung um so einfacher sey, mit je weniger Annahmen sie die bekannten Thatsachen zu erklären vermag. Ich kann die Nachahmung nicht anerkennen, denn Schröder hat hier weder das *caeteris paribus*, noch die bekannten Thatsachen berücksichtigt, sondern er sagt nur, er erkläre mit drei Annahmen (es gebe drei organische Radicale: Methylen, Kohlenoxyd und Hydratwasser) die Constitution von sechs Körpern (Holzgeist, Alkohol, Amyloxydhydrat, Ameisen-, Essig- und Valeriansäurehydrat), und er könne weiter damit aus der Siedhitze und dem Molecularvolum des einen dieser Körper die Siedhitze und das Molecularvolum der andern berechnen, während man bisher zur Erklärung ihrer Constitution sieben Radicale (Methyl, Aethyl, Amyl, Formyl, Acetyl, Valerianyl und Hydratwasser) gebraucht habe, und noch zwei willkürlich angenommene Oxydationsstufen, also neun Annahmen zur Erklärung der Constitution von sechs Verbindungen, und gleichwohl habe man keine Eigenschaft der übrigen mit Bestimmtheit aus der Eigenschaft Eines der Körper voraussagen, geschweige denn nach Maafs und Zahl berechnen können. Dieser Vorwurf ist nicht gerecht; für die rationelle Zusammensetzung der aufgezählten sechs Substanzen hätte wohl kein Chemiker neun Annahmen gemacht, sondern gar keine; denn die Annahmen sind erst durch das Studium der Verbindungen und Zersetzungsproducte veranlaßt worden, und gestatten sehr wohl, aus dem chemischen Verhalten Eines Körpers auf viele Erscheinungen an den andern ihm analogen zu schliessen. Schröder's so einfache Annahmen (die sich später durch den Versuch eines Nachweises eines Elayls von 3 zu 4 vermehren) geben über das chemische Verhalten gar keinen Aufschluß; für die Berechnung des Molecularvolums sind sie nicht nöthig, da dieses unabhängig von der ra-

tionellen Zusammensetzung ist, und nur von der empirischen Atomconstitution bedingt wird; daß Schröder aus ihnen den Siedpunkt ableiten kann, muß wohl seyn, da er sie selbst aus dem Siedpunkt abgeleitet hat.

Das Vorhergehende scheint mir außer Zweifel zu setzen, daß Schröder's Arbeit über die Siedhitze sehr schätzbare Wahrnehmungen enthält, was das Stattfinden constanter Siedpunktsdifferenzen bei constanten Zusammensetzungs-differenzen betrifft; daß aber die theoretischen Folgerungen, welche er daraus gezogen hat, völlig unstatthaft sind, mit so vielem Scharfsinn und so eigenthümlich auch einzelne derselben entwickelt sind. Solche Folgerungen, wie die, zu welchen Schröder hier gelangen wollte, lassen sich mit Erfolg nur versuchen, wenn man Alles in Betracht zieht, was zu ihrer Controllirung dienen kann, oder, falls man sie von einem einseitigen Standpunkt aus entwickeln will, wenn man wenigstens den, zudem sichereren, Forschungen von einem andern Standpunkt aus das Recht der Prüfung und Bestätigung zugesteht; nicht aber, wenn man nur Eine Eigenschaft erklären will, und in dieser, den Ausgangspunkt zu ganz neuen Betrachtungen und die Controlle dafür zugleich finden will. Es giebt in der Wissenschaft Nichts absolut feststehendes, wohl aber relativ feststehendes; an diesem muß sich eine neue Betrachtungsweise bewähren, ehe sie die Wissenschaft reformiren will. Geschieht dieß nicht, will Jeder von seinem einseitigen Standpunkt aus und vereinzelte Gegenstände untersuchend die allgemeinsten Ansichten entwickeln, so ist eine gränzenlose und verderbliche Confusion in der Wissenschaft die unausbleibliche Folge.

---

Schröder hat in seiner Schrift: »Die Siedhitze u. s. w.« und in diesen Annalen, Bd. 62 S. 341 ff., noch eine Theorie der specifischen Volume flüssiger Kör-

per mitgetheilt, welche eine besondere Besprechung nöthig macht.

Bereits 1841 (diese Annalen, Bd. LII S. 288) stellte Schröder den Satz auf, dafs die specifischen Volume der Flüssigkeiten bei solchen Temperaturen, wo ihre Dämpfe gleiche Elasticität haben, gleich seyen, oder in einfachen Verhältnissen stehen.

Den Beweis dafür hat er in sehr verschiedener Art und mit sehr verschiedenen Resultaten zu führen gesucht.

Am angeführten Orte gab er für seinen Ausspruch gar keinen Beweis; nur adoptirte er eine falsche Ansicht von Persoz über die Veränderung der specifischen Volume von Alkohol, Aether und Wasser durch Abkühlung um gleich viel Grade von ihren Siedpunkten ab; woraus hervorginge, dafs das specifische Volum des Alkohols ( $C_4H_{12}O_2$ ) von der Summe der specifischen Volume des Aethers ( $C_4H_{10}O$ ) und des Wassers ( $H_2O$ ) verschieden wäre (vergl. meine Bemerkungen zur Volumtheorie, S. 149 ff.).

Nachdem ich 1842 (diese Annalen, Bd. LV S. 372) gezeigt hatte, dafs, bei Temperaturen von gleicher Dampfelasticität, das specifische Volum des Alkohols, der die Elemente von Aether und Wasser in sich enthält, gleich ist der Summe der specifischen Volume von Aether und Wasser, sprach Schröder 1843 (»Die Molecularvolume u. s. w.,« S. 130) aus, dafs die specifischen Volume von Alkohol ( $C_4H_{12}O_2$ ), Aether ( $C_4H_{10}O$ ) und Wasser ( $H_2O$ ) in den einfachen Verhältnissen 20 : 17 : 3 stehen sollen, welche die von mir gefundene Regelmässigkeit involviren <sup>1</sup>).

1) Schröder bestreitet jetzt (»Die Siedhüze u. s. w.,« S. 114), dafs dieser Satz den Beobachtungen Gay-Lussac's über die Contractionen des Alkohols, Aethers und Wassers genau entspreche. Sein Versuch eines Beweises gründet sich auf den Irrthum, gleich weit vom Siedpunkt abstehende Temperaturen als genau correspondirende (als solche von gleicher Dampfelasticität) zu betrachten. Für viele

Dafs der Beweis, welchen er für diese Verhältnisse geben zu können glaubte, nichtig ist, zeigte ich in meinen »Bemerkungen zur Volumtheorie,« S. 111 ff.

Jetzt, 1844, sollen die einfachen Verhältnisse zwischen den specifischen Volumen von Alkohol ( $C_4H_{12}O_2$ ), Aether (ein Doppelatom davon  $= C_8H_{20}O_2$ ) und Wasser ( $H_4O_2$ ) durch die Zahlen 6 : 10 : 2 ausgedrückt seyn.

Und das Alles wird aus denselben Beobachtungen gefolgert, die man jedes Jahr anders interpretirt.

Die neue Ansicht Schröder's über sogenannte einfache Verhältnisse der specifischen Volume der Flüssigkeiten bei correspondirenden Temperaturen ist wiederum durch die besten Beobachtungen als falsch erwiesen, wenn sie auch mit Betrachtungen in Zusammenhang stehen, welche für die beobachteten specifischen Volume sehr vieler Flüssigkeiten einen sehr einfachen Ausdruck geben. Denn es beruht dieser auf nachweisbar unrichtigen Annahmen.

Ich habe (Annalen der Chemie und Pharm. Bd. L S. 80) bewiesen, dafs zwei Verbindungen, in deren einer der ganze oder theilweise Sauerstoffgehalt der andern durch Wasserstoff vertreten ist, bei correspondirenden Temperaturen gleiches Volum haben. Auch Schröder hat diels in seiner neuen Schrift dargethan. Es geht hieraus hervor, dafs das specifische Volum des Sauerstoffs (O), gleich ist dem eines Doppelatoms Wasserstoff ( $H_2$ ).

Dieses ist direct bewiesen; Schröder glaubt nun aber auch noch, das specifische Volum des Kohlenstoffs (C) sey gleich dem des Sauerstoffs (O), oder weiche

Flüssigkeiten, wofür die Spannkraft der Dämpfe nicht ermittelt ist, müssen wir diels zwar als mindestens eine Annäherung gestattend annehmen; allein wo die Dampfelasticität bestimmt ist, und möglichst scharfe Rechnung geführt werden soll, darf man nicht den richtigen correspondirenden Temperaturen unrichtige unterschieben.

doch nur so wenig davon ab, daß man Gleichheit annehmen könne.

Er beweist dieses nicht direct, sondern er sucht es in der Art wahrscheinlich zu machen, daß er, von der Voraussetzung ausgehend, es sey  $(C) = (O) = (H_2)$  (wenn wir die specifischen Volume so bezeichnen), Rechnungen führt, die mit den Beobachtungen gut übereinstimmen.

Wie unsicher dieser Weg ist, wie leicht eine vorgefafste Meinung zu falschen Resultaten führen kann, zeigt sich hier wieder einmal sehr klar.

Nehmen wir die besten Bestimmungen für das specifische Volum, gerade so, wie sie Schröder jetzt und schon früher (*»Die Molecularvolume u. s. w.«*, S. 129) auch genommen hat; setzen wir das Atomgewicht = 100,  $H = 6,25$ ,  $C = 75$ <sup>1)</sup>. Nach Gay-Lussac's Bestimmungen ist das specifische Volum des Alkohols bei seinem Siedpunkt:

$$4(C) + 6(H_2) + 2(O) = 780,$$

und nach Schröder's vorgefafster Meinung, daß  $(C) = (H_2) = (O)$ , bestimmt sich  $(C) = (H_2) = (O)$  hieraus = 65.

Die vorgefafste Meinung erhält scheinbar eine Bestätigung, da sich ein ähnliches Resultat aus Gay-Lussac's Bestimmung für das specifische Volum des Aethers bei seinem Siedpunkt ableitet; nach ihr wäre aus der Gleichung:

$$4(C) + 5(H_2) + (O) = 663$$

$$(C) = (H_2) = (O) = 66,3.$$

1) Ich gebrauche noch diese Atomgewichte, namentlich in den Berechnungen für specifische Volume, weil sie in allen bisherigen Arbeiten darüber angewandt sind, und weil bei einem neu behandelten Gegenstand Abweichungen in dieser Beziehung störender sind, als sonst irgendwo. Schröder hat in seiner letzten Schrift sich der Aequivalentgewichte, auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen, bedient; eine Verwirrung kann so nicht ausbleiben, namentlich wenn man, wie Schröder a. a. O., die Formeln nach Atomgewichten schreibt, und doch nach Aequivalentgewichten rechnet.

Die Bestätigung ist nur scheinbar, denn gehen wir ohne vorgefasste Meinung zu Werke, benutzen wir nur das Bewiesene, daß  $(O) = (H_2)$  ist, und Gay-Lussac's Bestimmungen, so findet man aus den Gleichungen:

$$(H_2) = (O)$$

$$4(C) + 6(H_2) + 2(O) = 780$$

$$4(C) + 5(H_2) + (O) = 663$$

$(H_2) = (O) = 58,5$  und  $(C) = 78$ ; also  $(O)$  keineswegs fast gleich mit  $(C)$ , sondern sehr verschieden, in dem Verhältniß wie 3 : 4.

Daß dieses letztere Resultat richtig ist, bestätigt sich aus der Bestimmung des specifischen Volums des Wassers. Dieses ist bei dem Siedpunkt:

$$(H_2) + (O) = 117,$$

woraus  $(H_2) = (O) = 58,5$ , mit der vorigen Berechnung übereinstimmend, und Schröder's Annahme gleichermassen widerlegend.

Schröder hat auf die Annahme hin, daß die specifischen Volume von C,  $H_2$  und O gleich seyen, und auf die Bestimmung ihrer GröÙe aus Gay-Lussac's Angaben über den Alkohol, die Dichtigkeit vieler Verbindungen berechnet, meist in guter Uebereinstimmung mit den Beobachtungen. Und doch ist jene Annahme nach den genauesten Beobachtungen falsch. Daß die Rechnung nach ihr Resultate giebt, welche mit der Erfahrung stimmen, hat seinen Grund darin, daß Schröder das specifische Volum des Kohlenstoffs zu klein, und das des Sauerstoffs und Wasserstoffs zu groß angenommen hat, welche Fehler sich denn bei der Anwendung auf Verbindungen, die Kohlenstoff mit Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, compensiren. Nach ihm wäre das spec. Volum von C, von O und von  $H_2$  in Verbindungen bei dem Siedpunkt derselben = 64,9; nach Gay-Lussac's genauesten Bestimmungen ist hier  $(C) = 78$ , und  $(O) = (H_2) = 58,5$ . Auf diese letzteren Resultate hin und auf vielfache Bestimmung der Veränderung der specifischen Volume mit der Temperatur habe ich früher

schon (Ann. der Chemie und Pharmacie, Bd. L S. 71 ff.) die Formel aufgestellt:

$$V = (8a + 3b + 6c) \times (9,75 - 0,01 D),$$

welche das specifische Volum  $V$  einer aus  $a$  Atomen Kohlenstoff,  $b$  Atomen Wasserstoff,  $c$  Atomen Sauerstoff bestehenden Verbindung für  $D^0$  Abstand von ihrer Siedhitze sehr genau giebt.

Darin, daß Schröder's Berechnungen, obgleich auf unrichtigen Annahmen beruhend, doch für viele Verbindungen einen recht genauen Ausdruck ihres beobachteten specifischen Gewichts abgeben, kann man einen neuen Beweis sehen, wie vorsichtig man seyn muß, bloße Voraussetzungen von Naturgesetzen für dadurch gerechtfertigt zu halten, daß nach ihnen einige Rechnungen in Uebereinstimmung mit der Erfahrung sich führen lassen. Eine solche Rechnung kann ein Ausdruck für viele Beobachtungen seyn, und giebt doch keinen Beweis für die Voraussetzung ab, wenn diese sich direct als unrichtig erweisen lassen.

Die Voraussetzungen, auf welchen Schröder's Ansichten über die einfachen Verhältnisse der specifischen Volume der Flüssigkeiten und seine Berechnung der specifischen Gewichte derselben beruhen, sind nach den sichersten Beobachtungen unrichtig. Schröder beklagt sich (S. 108 seiner Schrift), daß der von ihm ausgesprochenen Theorie über einfache Verhältnisse zwischen den specifischen Volumen der Flüssigkeiten noch nicht gebührende Anerkennung zu Theil geworden sey. In wiefern er diese Theorie durch widersprechende Auslegungen unwahrscheinlich gemacht hat, geht aus dem Vorstehenden hervor. Für seinen Ausspruch liegt kein Beweis vor; hat er eine richtige Theorie ausgesprochen, so muß sich das herausstellen, wenn man die specifischen Volume der Elemente in ihren flüssigen Verbindungen ohne vorgefaßte Meinung möglichst genau zu bestimmen sucht; will man aber solche Bestimmungen nur



unter dem Einfluß einer vorgefaßten Meinung ausführen, so ist die Begehung von Fehlern, wie die im Vorhergehenden besprochenen sind, unvermeidlich, und man bleibt stets von der Wahrheit entfernt.

V. *Ueber die Zusammensetzung der Tantalite und ein im Tantalite von Baiern enthaltenes neues Metall; von Heinrich Rose.*

Die Tantsäure wurde bekanntlich von Hatchett und von Ekeberg beinahe gleichzeitig, doch vom ersten etwas früher als vom letzteren, entdeckt.

Hatchett fand dieselbe 1801 in einem schwarzen Minerale (Columbit, Tantalit) von Massachusetts. Er zerlegte dasselbe mittelst wiederholten Schmelzens mit kohlensaurem Kali, Auslaugung der geschmolzenen Masse mit kochendem Wasser und Fällung der Tantsäure aus der alkalischen Lösung mittelst Salpetersäure. Den erhaltenen weissen Niederschlag erkannte er für das Oxyd eines bis dahin unbekannten Metalls, welches er *Columbium* nannte, das er aber nicht zu reduciren vermochte <sup>1)</sup>.

Ekeberg fand, ohne von Hatchett's Entdeckung etwas zu wissen, die Tantsäure in zwei Mineralien, in dem von ihm benannten Tantalit von Kimito in Finnland und im Ytrotantal von Ytterby in Schweden, wo derselbe neben Gadolinit vorkommt. Er giebt in seiner Abhandlung, die nur kurze Zeit vor seinem Tode erschien, keine ausführliche Beschreibung der Methode der Zerlegung, und führt auch nur wenige Eigenschaften des von ihm gefundenen metallischen Oxyds an, die aber hinreichend waren, um es von den bekannten Oxyden zu unterscheiden. Er bemerkt, dafs es nur in Aetzkali auf-

1) Crell's chemische Annalen, 1802, Bd. I S. 257.

löslich sey, aus der Auflösung durch Säuren gefällt werde, und sich in keinem Ueberschusse derselben auflöse. Wegen dieser Eigenschaft nannte er das in dem Oxyde enthaltene, mehr vermuthete als wirklich reducirte Metall *Tantal* <sup>1</sup>).

Klaproth bestätigte hierauf die durch Ekeberg angegebene Zusammensetzung des Tantalits von Finnland und die Eigenthümlichkeit der darin aufgefundenen Substanz, welche er indessen nicht für ein Metalloxyd, sondern für eine Erde hielt, die er *Tantalerde* nannte <sup>2</sup>).

Wollaston zeigte später, dafs das Columbiumoxyd, welches von Hatchett im Nordamerikanischen Tantalite oder dem Columbit aufgefunden, mit dem Tantaloxys, welches von Ekeberg aus finnländischem Tantalit dargestellt worden war, identisch wären, machte aber zugleich darauf aufmerksam, dafs beide Arten des Tantalits sich bedeutend hinsichtlich des specifischen Gewichtes unterscheiden <sup>3</sup>).

Der Tantalit wurde darauf auch zu Bodenmais in Baiern entdeckt, zuerst für eine Art Pechblende und auch für Wolfram gehalten, bis Gehlen die richtige Zusammensetzung desselben erkannte, und die Identität in der Zusammensetzung mit den Tantaliten von Nordamerika und von Finnland nachwies <sup>4</sup>), was später auch durch eine quantitative Analyse von A. Vogel bestätigt wurde <sup>5</sup>).

Die Kenntnisse von der Zusammensetzung des Tantalits und von den chemischen Eigenschaften des Tantaloxys waren indessen durch die Untersuchungen von Hatchett, Ekeberg, Klaproth, Wollaston und

1) Crell's chemische Annalen, 1803, Bd. I S. 1.

2) Beiträge, Bd. V S. 1.

3) Schweigger's Journal, Bd. I S. 520.

4) Ebendasselbst, Bd. VI S. 256.

5) Ebendasselbst, Bd. XXI S. 60.

Gehlen nur sehr unvollständig; sie wurden indessen bedeutend durch die Untersuchungen vermehrt, welche Berzelius theils allein, theils gemeinschaftlich mit Gahn und Eggertz über die Zusammensetzung der Tantalite, über die des Tantaloxys, so wie über die Eigenschaften des letzteren anstellte. Die nächste Veranlassung zu dieser wichtigen Arbeit war die Auffindung von Tantalit in der Nähe von Fahlun in Schweden, wo derselbe sehr sparsam und minder rein vorkommt, als an den andern bisher bekannten Orten <sup>1</sup>). In dem Tantalit von Finbo bei Fahlun fand Berzelius, aufser den Bestandtheilen der andern Tantalite, Tantaloxyd, Eisen- und Manganoxydul, eine bedeutende Menge von Zinnoxyd, und auch Kalkerde, und im Tantalit von Broddbo bei Fahlun zeigte sich, aufser Zinnoxyd, auch Wolframsäure, so wie andererseits bei Finbo ein Zinnstein gefunden wurde, welcher, aufser der gewöhnlichen Beimengung desselben von Eisenoxyd und einer Spur von Manganoxyd, Tantaloxyd enthielt. Wir werden weiter unten sehen, dafs die Tantalite von keinem andern Orte so unrein sind, wie die, welche in geringer Menge in der Nähe von Fahlun vorkommen; aber die Beimengungen, welche sie enthalten, sind hinsichtlich der Ansichten, welche man über die chemischen Eigenschaften des Tantaloxys als Säure feststellen kann, von grofser Wichtigkeit. Zinn war übrigens schon früher vermittelst des Löthrohrs im Tantalite von Gahn aufgefunden worden, welcher, dadurch veranlafst, die Meinung aufstellte, dafs das Tantaloxyd weiter nichts sey als Zinnoxyd, aber mit einer Erdart verbunden, deren Natur er nicht näher bestimmte <sup>2</sup>).

Bei seinen Untersuchungen bediente sich Berze-

1) *Afhandlingar i Fysik Kemi och Mineralogi, Bd. IV* p. 148, 252 und 262.

2) *Annales de chimie, Vol. LXI* p. 258.

lius zur Zersetzung des Tantalits des zweifach<sup>e</sup> schwefelsauren Kalis, und wandte hierbei dieses Salz, dessen Anwendung in der Chemie, und namentlich auch bei der Zersetzung vieler Mineralien, die andern Reagentien hartnäckig widerstehen, so fruchtbringend geworden ist, zuerst mit dem größten Erfolge an. Berzelius suchte darauf das Tantaloxyd zu reduciren und seinen Sauerstoffgehalt zu bestimmen. Er untersuchte ferner den Tantalit von Finnland, so wie auch den Yttrotantal von Ytterby.

Bei einer späteren Untersuchung eines Tantalits von Kimito mit zimmtbraunem Pulver erhielt Berzelius einen Ueberschufs von einigen Procenten, aus welchem Umstände er vermuthete, dafs in diesem Tantalite vielleicht eine niedrigere Oxydationsstufe des Tantals enthalten wäre <sup>1)</sup>.

Als man leichtere Methoden gefunden hatte, die alkalischen Metalle darzustellen, und Berzelius das Kalium zur Bereitung des Kiesels und des Bors angewandt hatte, suchte er auch mittelst desselben einige schwer reducirbare Metalle darzustellen, unter andern auch das Tantal, und diefs war die Veranlassung zu einer sehr interessanten Arbeit über dieses Metall und seiner wichtigsten Verbindungen, durch welche wir erst vollständig mit demselben bekannt wurden. Er stellte vorzüglich die Verbindungen des Fluortantals mit Fluormetallen, namentlich mit Fluorkalium dar, aus welcher er mittelst Kaliums das Tantal metallisch abschied. Den Sauerstoff des Tantaloxys, welches er inzwischen als eine Säure erkannt und Tantalsäure genannt hatte, bestimmte er von Neuem, indessen nicht durch Untersuchung der Fluorverbindungen, sondern durch die des Schwefeltantals. — Berzelius beschrieb hierbei zuerst das Chlor-

tan-

1) *Afhandlingar, Bd. VI p. 237.*

tantal, welches er durch Einwirkung des Chlorgases auf metallisches Tantal bereitet hatte <sup>1)</sup>).

Shepard untersuchte 1829 den in Chesterfield in Massachusets gefundenen Tantalit, und stellte einige flüchtige Untersuchungen mit der daraus dargestellten Tantalsäure an, aus denen er die Identität derselben mit der von Hatchett erhaltenen folgerte <sup>2)</sup>).

Im Jahre 1836 erschien eine Abhandlung von Th. Thomson über die tantalhaltigen Mineralien. Er vereinigt, nach dem Vorgange meines Bruders <sup>3)</sup>, den bairischen Tantalit mit dem von Hatchett untersuchten nordamerikanischen Tantalit; aber er trennt von dieser Species einen anderen Tantalit von leichterem spec. Gewicht, der zu Middletown in Connecticut sich findet, und den er *Torrelit* nennt. Außerdem beschreibt er als dritte Species den von Ekeberg und Berzelius untersuchten finnländischen Tantalit von Kimitto, und als vierte Species, die er *Ferrotantalit* nannte, den von Berzelius untersuchten Tantalit aus Finnland, bei welchem derselbe, wie oben bemerkt wurde, in der Analyse einen Ueberschuß von einigen Procenten erhalten hatte <sup>4)</sup>).

Die neusten Bereicherungen in unseren Kenntnissen hinsichtlich der Tantalsäure verdanken wir Wöhler, der 1838 bei der Untersuchung des Pyrochlors, welchen man früher für eine titansaure Verbindung hielt, jetzt aber von Wöhler für eine tantalsaure erkannt wurde, viele bis dahin unbekannte Eigenschaften der Tantalsäure entdeckte. Er machte besonders darauf aufmerksam, daß die schwefelsäurehaltige Tantalsäure, wie man sie durch Schmelzen von Tantalsäure mit zweifachschwefelsaurem Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse

1) Poggendorff's Annalen, Bd. IV S. 6.

2) *American Journal*, Vol. XVI p. 220.

3) Elemente der Krystallographie, I. Aufl. S. 168.

4) Journal für practische Chemie, Bd. XIII S. 217.

Poggendorff's Annal. Bd. LXIII.

mit Wasser erhält, in Chlorwasserstoffsäure vermittelt Zinks sich zu einer blauen Flüssigkeit auflöst, eine Eigenschaft, die früher nur der Titansäure, Wolframsäure und Molybdänsäure zugeschrieben wurde. Wöhler fand ferner, daß das Tantalchlorid, durch Behandlung einer Mischung von Tantalsäure und Kohle mit Chlorgas, bei erhöhter Temperatur erhalten, bald von weißer, bald von gelblicher Farbe erhalten werden könnte, und suchte es wahrscheinlich zu machen, daß die weiße Modification des Chlorids eine Verbindung desselben mit Tantalsäure sey <sup>1)</sup>).

Außer im Pyrochlor ist die Tantalsäure noch im Fergusonit von V. Hartwall <sup>2)</sup>, im Uranotantal von meinem Bruder <sup>3)</sup>, im Euxenit und Wöhlerit von Th. Scheerer <sup>4)</sup> und im Aeschynit von R. Hermann <sup>5)</sup> aufgefunden worden. Auch hat Nordenskiöld bemerkt, daß man in Finnland den Tantalit, außer zu Kimitto, noch an sechs anderen Orten gefunden habe; er selbst machte eine Untersuchung des finnischen Tantalits, und eine Beschreibung seiner Krystallform bekannt <sup>6)</sup>).

Ich habe mich seit länger als vier Jahren mit der Untersuchung der Tantalite von verschiedenen Fundorten, und mit der aus ihnen dargestellten Tantalsäure beschäftigt. Die erste Veranlassung zu dieser Arbeit war eine Bemerkung meines Bruders, die er mir mittheilte, die nämlich, daß die Tantalite von Bodenmais und von Nordamerika dieselbe Krystallform wie der Wolfram hät-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVIII S. 83.

2) Ebendasselbst, Bd. XVI S. 479.

3) Ebendasselbst, Bd. XXXXVIII S. 555.

4) Ebendasselbst, Bd. I S. 149.

5) Journal für practische Chemie, Bd. XXXI S. 89.

6) Poggendorff's Annalen, Bd. I S. 656.

ten. Da im letzteren die Gegenwart des Wolframoxydes vom Grafen Schaffgotsch dargethan worden ist, so würde aus der erwähnten Isomorphie eine gleiche Zusammensetzung des Wolframoxyds mit der Tantalsäure folgen, wenn man nicht in den Tantaliten selbst eine niedrigere Oxydationsstufe des Tantals als es die Tantalsäure ist, annimmt, eine Annahme, die, wie sich aus späteren Abhandlungen ergeben wird, die bei weitem wahrscheinlichere ist. — Dafs andererseits aber die Tantalsäure aus einem Atom Metall, verbunden mit zwei Atomen Sauerstoff bestehe, war mir schon seit längerer Zeit durch die Analysen des Tantalits und des Zinnsteins aus der Nähe von Fahlun durch Berzelius wahrscheinlich geworden, der in einem Zinnstein Tantalsäure gefunden hatte, so wie in den Tantaliten Zinnoxid und Wolframsäure, welche letztere wohl als Wolframoxyd in denselben angenommen werden mufs. Auch das gemeinschaftliche Vorkommen der Titansäure und der Tantalsäure im Pyrochlor, im Euxenit und im Aeschynit läfst sich gut durch eine gleiche Zusammensetzung beider erklären.

Eine zweite mir auffallende Thatsache, die mich zu der Untersuchung der Tantalite veranlafste, ist die mangelnde Uebereinstimmung im specifischen Gewichte von Tantaliten von demselben oder von verschiedenen Fundorten bei Gleichheit der Krystallform und selbst auch der chemischen Zusammensetzung. Wollaston, als er die Tantalsäure aus dem amerikanischen Tantalite mit der aus dem finnländischen verglich, hatte schon auf den beträchtlichen Unterschied im spec. Gewicht zwischen diesen Tantaliten aufmerksam gemacht. Dieser Umstand ist indessen in sofern weniger auffallend, als der in früheren Zeiten vorgekommene Tantalit nicht deutlich krystallisirt vorgekommen ist, und die Krystallform des von Nordenskjöld beschriebenen, später aufgefundenen Tantalits von Finnland eine andere ist, als die des Tan-

talits von Nordamerika und von Bodenmais, die eine gleiche Krystallform haben, wie schon oben angeführt wurde, welche identisch mit der des Wolframs ist.

Ehe ich zu den Resultaten der Analysen übergehe, die theils ich selbst ausgeführt habe, theils von jüngeren Chemikern in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind, sey es mir erlaubt, die Resultate der bis jetzt bekannten zuverlässigen Analysen der verschiedenen Tantalite anzuführen. Die meisten verdanken wir Berzelius.

### I. Tantalite aus der Gegend von Fahlun.

Diese zeigten sich bei der Untersuchung in sofern merkwürdig, als sie mehr Zinnoxyd und Wolframsäure enthalten, als man in andern Tantaliten gefunden hat, so dafs man durch sie unmittelbar zu dem Isomorphismus des Zinnoxyds und des Wolframoxyds mit der Tantalsäure, oder, wie sich aus den späteren Mittheilungen ergeben wird, der niedrigeren Oxyde des Zinns, Wolframs und des Tantals geführt würde, wenn sie krystallisirt vorgekommen wären, was indessen nicht der Fall ist. — Der angegebene Gehalt von Eisen- und Manganoxyd ist in ihnen in Oxydul verwandelt worden, aber nicht der der Wolframsäure in Wolframoxyd.

Tantalite von Finbo.

	I.	II.
Tantalsäure	66,99	12,22
Zinnoxyd	16,75	83,65
Eisenoxydul	6,89	1,96
Manganoxydul	7,16	1,10
Kalkerde	2,40	1,40
	<hr/> 100,19 (Berzelius)	<hr/> 100,33 (Berzelius).

Das specifische Gewicht ist nicht angegeben.

Man sieht offenbar, dafs II. ein Zinnstein ist, in welchem ein Theil des Zinnoxyds durch Tantalsäure er-



setzt worden ist. Es wird dies noch mehr durch die Analyse eines in sehr kleinen Octaëdern krystallisirten Zinnsteins, ebenfalls von Finbo, bestätigt, dessen Zusammensetzung folgende war:

Zinnoxid	93,6
Tantalsäure	2,4
Eisenoxyd	1,4
Manganoxyd	0,8

98,2 (Berzelius).

Das spec. Gewicht dieses Zinnsteins war 6,55.

#### Tantalite von Broddbo.

	I.	II.	III.
Tantalsäure	66,66	68,22	66,345
Zinnoxid	8,02	8,26	8,400
Wolframsäure	5,78	6,19	6,120
Eisenoxydul	9,55	8,60	10,504
Manganoxydul	9,17	6,43	5,900
Kalkerde		1,19	1,500
	99,18	98,89	98,769 (Berzelius).

Das spec. Gewicht dieses Tantalits war 6,208 bis 6,291.

## II. Tantalite aus Finnland.

#### Tantalite von Kimitto.

	I.	II.
	Tantalit mit kaffeebraunem Pulver.	Tantalit mit zimtbraunem Pulver.
Spec. Gewicht	7,236 Ekeberg 7,03 bis 7,3 Nordenskjöld 7,05 bis 7,352 Berzelius	7,936 Ekeberg. 7,655 Nordenskjöld und Berzelius <sup>1)</sup> .
Tantalsäure	83,2	85,85
Zinnoxid	0,6	0,80
Eisenoxydul	7,2	12,94
Manganoxydul	7,4	1,60
	98,4	Kalkerde 0,56
	(Berzelius)	Kieselerde 0,72
		102,47 (Berzelius).

1) Nach Breithaupt ist das spec. Gewicht des Tantalits von Kimitto 7,801 bis 7,841.

Wegen des Gewichtsüberschusses in der Analyse II glaubt Berzelius, daß darin zum Theil eine niedrige Oxydationsstufe des Tantals enthalten wäre.

Tantalit von einem andern Fundort in Finnland (Tamela?)  
in Krystallen.

Specifisches Gewicht 7,264.

Tantalsäure	83,44
Eisenoxydul	13,75
Manganoxydul	1,12
Zinnoxyd	Spur
	<hr/>
	98,31 (Nordenskjöld).

### III. Tantalit von Bodenmais.

	I.	II.	III.
	Spec. Gewicht 6,464.		Spec. Gewicht 6,038.
Tantalsäure	75	75,0	79,65
Eisenoxydul	17	20,0	14,00
Manganoxydul	4,5	4,0	7,55
Zinnoxyd	1	0,5	0,50
	<hr/>	<hr/>	
	97,5	99,5	Wasser 0,05
			<hr/>
			101,75.

(Vogel) (Dunin Borkowsky) (Th. Thomson)

### IV. Tantalit von Nordamerika.

Von diesem ist nur bis jetzt eine Varietät von Middletown in Connecticut von einem sehr leichten spec. Gewicht (4,8038) untersucht worden:

Tantalsäure	73,90
Eisenoxydul	15,65
Manganoxydul	8,00
Wasser	0,35
	<hr/>
	97,90 (Th. Thomson).

Ich habe mich zuerst mit der Analyse der Tantalite von Bodenmais beschäftigt, bei denen ich gefunden hatte,

dafs die verschiedenen Krystalle, die ich früher theils vom hiesigen Mineralienhändler Hrn. Krantz, theils durch Tausch aus dem hiesigen Königl. Mineralien-Kabinette erhalten hatte, sich durch die Farbe ihres Pulvers und durch ihr specifisches Gewicht unterschieden. Breithaupt giebt das spec. Gewicht des Bodenmaiser Tantalits zwischen 6,323 und 6,462 an.

Die Analyse geschah wesentlich nach der Methode, welche Berzelius zuerst mit so glücklichem Erfolge bei der Analyse der Tantalite angewandt hatte. Das sehr fein gepulverte Mineral wurde mit einer bedeutenden Menge von zweifach schwefelsaurem Kali im Platintiegel geschmolzen; die geschmolzene Masse darauf mit vielem Wasser behandelt, das Ungelöste damit ausgekocht und vollständig ausgesüßt. Aus der Flüssigkeit fällte Schwefelwasserstoffgas einen sehr geringen Niederschlag, der aus dem Schwefelmetalle von Kupfer gemengt mit einer höchst unbedeutenden Menge von Schwefelblei und Schwefzinn bestand; von der getrennten Auflösung wurden die Oxyde des Eisens, und des Mangans, so wie auch Kalkerde nach bekannten Methoden bestimmt.

Die unaufgelöste Tantalsäure wurde mit Ammoniak und mit Schwefelammonium behandelt, wodurch sie schwarz, und etwas Schwefelzinn aufgenommen wurde, sodann mit Chlorwasserstoffsäure, welche etwas Eisen auflöste, und endlich nach dem vollständigen Aussüßen ihrem Gewichte nach bestimmt.

I. Krystallisirter Tantalit von Bodenmais, dessen Pulver schwarz war. Das spec. Gewicht fand ich 6,390. Die Analyse ergab mir:

Tantalsäure	81,07
Eisenoxydul	14,30
Manganoxydul	3,85
Unreines Kupferoxyd	0,13
Zinnoxid	0,45
Spuren von Kalkerde	
	<hr/> 99,80.

II. Tantalit von Bodenmais von schwarzem Pulver wie beim vorhergehenden:

Tantalsäure	81,34
Eisenoxydul	13,89
Manganoxydul	3,77
Unreines Kupferoxyd	0,10
Zinnoxyd	0,19
Spuren von Kalkerde	
	<hr/> 99,29.

III. Tantalit von Bodenmais, von einem Pulver von dunkelrothbrauner Farbe, wenn dasselbe von großer Feinheit dargestellt wurde. Das spec. Gewicht dieses Tantalits war in Stücken nach einem Versuche 5,701, nach einem andern 5,704; im Pulver hingegen wurde dasselbe 5,6996 befunden.

Tantalsäure	79,68
Eisenoxydul	15,10
Manganoxydul	4,65
Spuren von Kalkerde	
Unreines Kupferoxyd	0,12
Zinnoxyd	0,12
	<hr/> 99,67.

IV. Tantalit von Bodenmais, dessen Pulver weniger braunroth als das des vorigen, und mehr schwarz war. Das spec. Gewicht fand sich 6,021, im Pulver 6,078. Die Analyse wurde vom Hrn. Hauptmann Afdéef aus Katharinenburg angestellt.

Tantalsäure	80,64
Eisenoxydul	15,33
Manganoxydul	4,65
Kalkerde	0,21
Kupferhaltiges Zinnoxyd	0,105
	<hr/> 100,935.

V. Tantalit von Bodenmais, mir durch Hrn. Berghauptmann v. Wagner aus München mitgetheilt. Das Pulver desselben war dunkel rothbraun. Die Analyse wurde von Hrn. Dr. Jacobson angestellt. Derselbe fand das spec. Gewicht desselben als Pulver 5,976.

Tantalsäure	79,732
Eisenoxydul	14,768
Manganoxydul	4,772
Unreines Kupferoxyd	1,512
Zinnoxid	0,102
	<hr/> 100,886.

Von den Tantaliten aus Nordamerika habe ich nicht, aus Mangel an Material, eine so große Reihe untersuchen können, wie von denen aus Bodenmais.

I. Tantalit aus Nordamerika ohne bestimmten näheren Fundort. Diesen Tantalit hatte ich vor längerer Zeit während eines Aufenthaltes in Paris von Hrn. Dumas erhalten. Er ist von sehr bedeutender Größe,  $1\frac{1}{2}$  Zoll lang,  $3\frac{1}{2}$  Loth schwer, und mit einigen Krystallflächen. Hr. Dumas hatte ihn mit vielen anderen von einem ihm unbekannten Amerikaner erhalten, und nur aus diesem Umstande wurde geschlossen, daß dieser Tantalit überhaupt aus Amerika stamme. — Ich sonderte, ohne den großen Krystall wesentlich zu verletzen, einige Bruchstücke zur Analyse ab, und übergab ihn als besondere Merkwürdigkeit dem hiesigen K. Mineralien-Kabinett.

Das Pulver dieses Tantalits ist dunkel rothbraun, das spec. Gewicht in Stücken fand ich 5,708. Die Analyse gab mir:

Tantalsäure	79,62
Eisenoxydul	16,37
Manganoxydul	4,44
Unreines Kupferoxyd	0,06
Zinnoxid	0,47
Spur von Kalkerde	
	<hr/> 100,96.

II. Tantalit von Middletown in Connecticut in Nordamerika, aus dem hiesigen Königl. Mineralien-Kabinette erhalten. Derselbe war im Pulver braunroth.

Der Etiquette nach war dieser Tantalit von demselben Fundorte, wie der von Thomson untersuchte, welcher sich durch sein leichtes specifisches Gewicht auszeichnete. Es wurde deshalb das spec. Gewicht zu oft wiederholten Malen bei den verschiedenen Bruchstücken untersucht, aber obgleich dasselbe leichter befunden wurde, als das von andern Tantaliten, so zeigte es sich doch bedeutend schwerer als das von Thomson angeführte. Auch gab die Analyse weit mehr Tantalsäure, als von Thomson angegeben wird, so dafs es dadurch sehr wahrscheinlich wird, dafs an dem genannten Orte in Nordamerika Tantalite von sehr verschiedener Zusammensetzung und verschiedenem spec. Gewichte vorkommen müssen.

Das spec. Gewicht des Tantalits wurde von Hrn. Dr. Jacobson in ganzen Stücken zu 5,472, in ziemlich feinem Pulver zu 5,486 bestimmt. Hr. Brooks untersuchte darauf andere Bruchstücke, und fand das spec. Gewicht des groben Pulvers desselben 5,489. Von Bruchstücken anderer Krystalle bestimmte Hr. Schlieper das spec. Gewicht in ganzen Stücken 5,469 und als Pulver 5,475. An anderen Stücken fand eben derselbe das spec. Gewicht als Pulver 5,495.

Die Analyse dieses Tantalits ist vom Hrn. Schlieper aus Elberfeld angestellt worden. Das Resultat derselben war folgendes:

Tantalsäure	78,830
Eisenoxydul	16,656
Manganoxydul	4,705
Unreines Kupferoxyd	0,071
Zinnoxyd	0,292
Kalkerde	0,452
Nickeloxyd	0,220
	<hr/> 101,226.

Die finnländischen Tantalite unterscheiden sich wesentlich durch ihr weit höheres spec. Gewicht, und, wenn sie krystallisirt vorkommen, durch eine andere Krystallform. Aber das spec. Gewicht der verschiedenen Bruchstücke von verschiedenen Fundorten in Finnland ist auch verschieden wie bei denen anderer Tantalite, doch scheinen die Verschiedenheiten innerhalb engerer Gränzen zu schwanken, als bei den Tantaliten aus Baiern und aus Nordamerika.

I. Tantalit von Tamela, aus nicht krystallisirten Stücken bestehend. Er war mir von Berzelius mitgetheilt worden. Das Pulver desselben war dunkel rothbraun. Das spec. Gewicht des Pulvers wurde von Hrn. Dr. Jacobson zu 7,197 bestimmt. Derselbe hat auch die Analyse desselben angestellt, welche folgendes Resultat gab:

Tantalsäure	84,15
Eisenoxydul	14,68
Manganoxydul	0,90
Kalkerde	0,07
Unreines Kupferoxyd	1,81
Zinnoxyd	0,32
	<hr/> 101,93.

II. Einen ähnlichen Tantalit hat Hr. Brooks untersucht:

Tantalsäure	84,70
Eisenoxydul	14,29
Manganoxydul	1,78
Unreines Kupferoxyd	0,04
Zinnoxyd	0,50
	<hr/> 101,81.

III. Tantalit von demselben Fundorte, aber ein Krystall, mir vom Hrn. Baron von Meyendorf mitgetheilt. Das spec. Gewicht desselben fand Hr. Worum in Stücken 7,1877, aber in Pulver 7,144, 7,112

und 7,155 als er verschiedene Mengen desselben zu Versuchen anwandte. Die Analyse übernahm Hr. Wornum aus London; das Resultat derselben war:

Tantalsäure	77,831
Eisenoxydul	8,171
Manganoxydul	4,885
Kalkerde	0,197
Unreines Kupferoxyd	0,241
Zinnoxyd	6,807
	<hr/> 98,735.

Die beiden untersuchten Tantalite hatten nicht ein so hohes spec. Gewicht, als dasselbe von Nordenskjöld von dem Tantalite von Tamela angegeben wird. Aber unter den mir vom Baron von Meyendorf mitgetheilten Stufen von Tantaliten von Tamela fanden sich mehrere, die ein noch höheres specifisches Gewicht hatten. Hr. Brooks fand dasselbe bei einem Tantalite, der nicht quantitativ analysirt, sondern nur zur Bereitung von Tantalsäure benutzt wurde, zu 7,476 in Stücken und zu 7,510 als grobes Pulver.

Um nach diesen Untersuchungen ein richtiges Bild von der Zusammensetzung der Tantalite von Bodenmais und von Nordamerika zu erhalten, war es nöthig, die erhaltenen Tantalsäuren selbst einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Denn vergleicht man nach dem bisher angenommenen Sauerstoffgehalt der Tantalsäure denselben mit dem der Basen, des Eisen- und des Manganoxyduls, so findet man, dafs derselbe in keinem einfachen Verhältnifs steht, während bei den finnländischen Tantaliten ein solches wohl stattfindet. Bei diesen verhält sich nämlich jener zu diesem wie 3 : 1. Dieser Umstand, so wie auch zum Theil das verschiedene specifische Gewicht der Tantalite von Bodenmais, und auch der von Amerika, waren die Veranlassung zu einer sehr langen, äußerst mühevollen und zeitraubenden Arbeit,



deren Resultate in mehreren Abhandlungen in diesen Annalen mitgetheilt werden sollen.

Es wäre mir nicht möglich gewesen, dieser Arbeit die Ausdehnung zu geben, welche sie erhalten hat, wenn ich nicht durch die Güte des Hrn. Dr. Wittstein in München eine bedeutende Menge vom Baierschen Tantalite, mehr als ein halbes Pfund zu einem sehr wohlfeilen Preise erhalten hatte. Nur hierdurch wurde ich in den Stand gesetzt, die Versuche in einem gröfseren Maafsstabe anstellen zu können. Aber nachdem ich mich lange mit der Tantsäure aus dem Baierschen Tantalite beschäftigt hatte, hätte ich dieselbe nicht mit der Tantsäure aus dem finnländischen Tantalite vergleichen können, welche unstreitig wohl die ist, mit welcher Berzelius die meisten seiner Untersuchungen angestellt hat, wenn ich nicht von Berzelius selbst mit Material dazu unterstützt worden wäre. Ich erhielt von ihm einige Stücke des Tantalits von Tamela. Aber die Menge der daraus erhaltenen Tantsäure reichte nicht aus, um den Versuchen einige Ausdehnung zu geben, welche sie erst erlangen konnte, nachdem mir Hr. Baron v. Meyendorf die sämtlichen Stufen vom finnländischen Tantalite aus seiner Sammlung mitgetheilt hatte. Nur durch diese grofse Liberalität bin ich in den Stand gesetzt worden eine ausführliche Vergleichung zwischen den Tantsäuren aus dem finnländischen und dem baierischen Tantalite anstellen zu können.

Ich habe mich mit der Tantsäure aus dem finnländischen Tantalit erst seit dem Anfange dieses Jahres beschäftigen können; die früheren Untersuchungen geschahen alle mit der Säure aus dem baierischen und einige wenige auch mit dem aus dem nordamerikanischen Tantalit. Bei der Untersuchung dieser Säure fiel es mir zuerst auf, dafs sie, aus verschiedenen Krystallen bereitet, ein verschiedenes spec. Gewicht zeigte, und ich bemerkte, dafs, je höher das spec. Gewicht der angewand-

ten Tantalite war, desto gröfser auch das der daraus dargestellten Säure sich zeigte. Folgende Beispiele dienen als Bestätigung dieser Bemerkung.

1) Tantalit von Bodenmais von schwarzem Pulver, spec. Gewicht 6,390, analysirt von mir (S. 327). — Spec. Gewicht der daraus dargestellten Säure 6,542.

2) Tantalit von Bodenmais von etwas dunkel braunrothem Pulver, spec. Gewicht 6,021 bis 6,078, analysirt von Afdéef (S. 328). — Spec. Gewicht der daraus dargestellten Säure 6,13.

3) Tantalit von Bodenmais von dunkel rothbraunem Pulver, spec. Gewicht 5,701 bis 5,6996, analysirt von mir (S. 328). — Spec. Gewicht der daraus dargestellten Säure 5,605.

4) Tantalit von Nordamerika von dunkel braunrother Farbe, spec. Gewicht 5,708, analysirt von mir (S. 329). — Spec. Gewicht der daraus dargestellten Säure 5,452.

Am leichtesten fand ich das spec. Gewicht der Tantalensäure aus dem Uranotantal von Sibirien, dessen Analyse ich in einer späteren Abhandlung mittheilen werde. Die zum Versuche angewandte Menge war indessen sehr gering, so dafs er kein volles Vertrauen verdient.

Ich legte früher auf diese Versuche ein gewisses Gewicht. Als ich indessen später eine Reihe von Untersuchungen über das spec. Gewicht der Titansäure anstellte, und fand, dafs dasselbe verschieden sey, je nach den Temperaturen, welchen sie ausgesetzt worden war <sup>1)</sup>, so habe ich diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Ich wurde indessen hierdurch veranlafst, in der Tantalensäure des Tantalits von Bodenmais mehr als eine Säure zu vermuthen, durch deren verschiedene relative Mengen die Verschiedenheiten im spec. Gewicht der Tantalite und der daraus dargestellten Säuren sich erklären liefsen.

Indem ich die verschiedenen Säuren in der Tantal-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LXI S. 507.

säure des bairischen Tantalits von einander zu trennen suchte, stiefs ich auf unerwartete Schwierigkeiten, und ich konnte damit erst aufs Reine kommen, nachdem ich sie mit der Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalite verglichen hatte.

Diese Arbeit werde ich in ihrer Ausführlichkeit in späteren Abhandlungen, und nur die wichtigsten Resultate, die ich erhalten, hier kurz mittheilen.

Die Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalit besteht wesentlich, wie ich glaube, nur aus einer Substanz; sie ist identisch mit der, welche Berzelius in seinen Abhandlungen über dieselbe, und in den früheren Auflagen seines Lehrbuches beschreibt, Nur in der letzten Auflage desselben <sup>1)</sup> giebt er, nach den von Wöhler erhaltenen Resultaten, der eine Tantalsäure aus dem Pyrochlor und aus dem bairischen Tantalite zu seinen Versuchen anwandte, der Tantalsäure einige Eigenschaften, welche der, aus dem finnländischen Tantalite bereiteten, nicht zukommen.

Es versteht sich von selbst, dafs für die Säure aus dem finnländischen Tantalite der Name Tantalsäure beibehalten werden mufs.

Die Säure aus dem bairischen Tantalite, mit dessen Untersuchung sich Berzelius nie beschäftigt hat, besteht aus zwei Säuren, von denen die eine sehr viele Aehnlichkeit mit der Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalite hat, und von welcher ich in der nächsten Abhandlung umständlicher sprechen werde. Auch die andere Säure hat Aehnlichkeit mit der Tantalsäure, unterscheidet sich jedoch in mancher Hinsicht wesentlich von derselben. Sie ist das Oxyd eines Metalls, das sich von den bisher bekannten unterscheidet. Ich nenne dasselbe *Niobium* und sein Oxyd *Niobsäure*, von Niobe, der Tochter des Tantalus, um durch den Namen die Aehn-

1) Bd. II S. 368 der fünften deutschen Auflage.

lichkeit mit dem nach letzterem benannten Metalle und dessen Oxyde anzudeuten.

Die Tantalsäure und die Niobsäure sind zwei metallische Säuren, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften die meiste Aehnlichkeit mit der Titansäure und dem Zinnoxide haben, und denen allen man wohl dieselbe atomistische Zusammensetzung zuschreiben könnte. Beide sind als Hydrate und im geglühten Zustande weiß, beide zeigen eine starke Feuererscheinung, wenn sie aus dem ungeglühten Zustande in den geglühten übergehen. Die geglühte Tantalsäure wird erhitzt nur höchst unbedeutend gelblich, die Niobsäure stark gelb; beim vollständigen Erkalten aber werden beide wieder so weiß wie vor dem Glühen. Die Tantalsäure bildet nach dem Glühen ein weißes Pulver ohne Glanz, die Niobsäure hingegen besteht nach dem Glühen aus Stückchen von starkem Glanze, von einem ähnlichen wie ihn die durch Ammoniak gefällte und nachher geglühte Titansäure zeigt, nur mit dem Unterschiede, daß die Farbe von letzterer bräunlich ist, während die Niobsäure vollkommen weiß erscheint.

Die Tantal- und Niobsäure verbinden sich leicht mit den Alkalien, und treiben beim Schmelzen die Kohlensäure aus denselben. Die Niobsäure bildet aber eine schmelzbarere Verbindung als die Tantalsäure.

Die Verbindungen der beiden Säuren mit Kali und Natron sind im Wasser auflöslich. Aber zwischen beiden Alkalien findet ein sehr bemerkenswerther Unterschied hinsichtlich ihres Verhaltens zur Tantalsäure und Niobsäure statt. Die Verbindungen beider sind in einem Ueberschuß einer Auflösung von Kalihydrat und kohlensaurem Kali auflöslich, sehr schwer auflöslich aber in einem Ueberschuß von Natronhydrat und kohlensaurem Natron. Aber das niobsaure Natron ist im überschüssigen Natron weit schwerlöslicher, als das tantal-saure Natron, und fast unlöslich darin. Ist die Tantal-säure

säure mit kohlensaurem Natron geschmolzen worden, so löst sich auch im bloßen Wasser das tantalsäure Natron lange nicht vollständig auf, sondern der größte Theil bleibt darin unaufgelöst und bildet mit Wasser eine Milch. Diefes findet beim Zusammenschmelzen der Niobsäure mit kohlensaurem Natron nicht statt. Das niobsäure Natron kann in deutlichen kleinen Krystallen und als krystallinisches Pulver erhalten werden, und ist vollständig auflöslich im Wasser.

Aus den Auflösungen der tantalsäuren und niobsäuren Alkalien fallen Säuren Tantalsäure und Niobsäure. Es ist besonders die Schwefelsäure, wodurch sie vollständiger als durch andere Säuren gefällt werden. Verdünnte Schwefelsäure fällt in der Kälte die Tantalsäure aber lange nicht vollständig, wohl aber durch's Kochen, während die Niobsäure unter gleichen Umständen schon in der Kälte vollständig niedergeschlagen wird. — In der Auflösung des tantalsäuren Natrons bringt Chlorwasserstoffsäure nur eine Opalisierung hervor, und durch ein großes Uebermaafs der Säure kann man eine beinahe vollständige Auflösung bewirken; beim Kochen fällt dann die Tantalsäure, aber nicht vollständig. In der Auflösung der Tantalsäure im Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure bringt Schwefelsäure eine Fällung hervor. Die Auflösung von niobsäurem Natron wird durch Chlorwasserstoffsäure stark getrübt, aber nicht die ganze Menge der Niobsäure in der Kälte gefällt, wohl aber durch's Kochen; ist aber die Chlorwasserstoffsäure im großen Uebermaafs hinzugefügt worden, so fällt durch's Kochen nicht mehr die ganze Menge der Niobsäure.

Oxalsäure bringt weder in der Auflösung der tantalsäuren noch der niobsäuren Alkalien eine Fällung hervor, und entsteht eine Trübung bei Gegenwart von zu viel Alkali, so verschwindet sie durch ein Uebermaafs von Oxalsäure. Essigsäure hingegen bewirkt Fällungen in jenen Auflösungen.

Eben so werden die Auflösungen der alkalischen Salze durch Chlorammonium gefällt.

Wird die Auflösung des tantalsauen Natrons mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sauer gemacht, so bewirkt Galläpfeltinktur darin einen lichtgelben Niederschlag. Es entsteht dieselbe Fällung durch Galläpfeltinktur, wenn die Tantalsäure durch ein Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure fast ganz aufgelöst worden war, oder wenn durch Schwefelsäure ein dicker weißer Niederschlag von Tantalsäure sich gefällt hat; letzterer nimmt durch Hinzufügung von Galläpfeltinktur nach einiger Zeit dieselbe lichtgelbe Farbe an. — In den Auflösungen des niobsauen Natrons entsteht unter ähnlichen Umständen ein dunkel oranienrother Niederschlag, von einer ähnlichen, doch nicht gleichen Farbe, wie er durch Galläpfeltinktur in Auflösungen der Titansäure hervorgebracht wird.

Freie Alkalien lösen beide Fällungen auf; sie entstehen auch selbst nicht in den Auflösungen der neutralen alkalischen Salze, sondern erst nach einem Zusatze von Schwefelsäure oder von Chlorwasserstoffsäure.

Ich halte die Galläpfeltinktur für eins der besten Reagentien, um kleine Mengen von Tantalsäure und von Niobsäure in sauren Flüssigkeiten aufzufinden. Es ist indessen hierbei zu bemerken, daß wenn beide metallische Säuren in Oxalsäure aufgelöst waren, oder diese Säure, so wie mehrere organische Säuren, die nicht flüchtig sind, zu einer Auflösung oder einen Niederschlag von Tantal- oder Niobsäure gesetzt werden, Galläpfeltinktur keine Fällungen giebt.

In der Auflösung des tantalsauen Natrons, wenn sie mit einem oder einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht worden ist, bringt Kaliumeisencyanür einen gelben flockigen Niederschlag hervor, der etwas auflöslich in vieler Chlorwasserstoffsäure ist. — Unter ähnlichen Umständen wird in der Auflösung des

niobsauren Natrons ein stark rother Niederschlag erzeugt, der einige, doch entfernte Aehnlichkeit mit der durch Niobsäure und Galläpfeltinktur bewirkten Fällung hat. In vieler Chlorwasserstoffsäure ist derselbe ebenfalls nur unbedeutend löslich.

Kaliumeisencyanid giebt mit Auflösungen von tantalsaurem Natron einen flockigen weissen, mit denen des niobsauren Natrons einen stark gelben Niederschlag.

Wird zu der Auflösung des tantalsauren Natrons eine Säure gesetzt, und dann eine Zinkstange hineingestellt, so erfolgt dadurch keine Veränderung; nach längerer Zeit scheidet sich beim Zutritt der Luft durch das aufgelöste Zinkoxyd weisse Tantalsäure aus, wenn vorher durch Chlorwasserstoffsäure eine fast vollständige Auflösung bewirkt worden war. — Wird hingegen die Auflösung des niobsauren Natrons mit Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, so wird die dadurch erzeugte Fällung durch hineingestelltes Zink bald schön blau, und um so schneller, je mehr freie Säure vorhanden war. Nach längerer Zeit wird die blaue Farbe schmutziger, endlich braun, und es setzt sich ein schwerer brauner Niederschlag ab. Da Wöhler eine ähnliche Erscheinung bei der Tantalsäure aus dem Pyrochlor, und mein Bruder bei der des Uranotantals beobachtet haben, so würde aus diesen Versuchen die Gegenwart der Niobsäure in beiden genannten Mineralien folgen.

Das Tantalchlorid, durch Behandlung der Tantalsäure mit Kohle und Chlorgas erhalten, ist gelb, leicht schmelzbar und leicht flüchtig. Das Niobchlorid, auf ähnliche Weise aus der Niobsäure erhalten, ist vollkommen weifs, unschmelzbar und sehr schwer flüchtig.

Wird über Tantalchlorid trocknes Ammoniakgas geleitet, so wird dasselbe davon absorhirt, aber nicht besonders lebhaft. Das Chlorid erwärmt sich dabei weit weniger, als dieß bei andern flüchtigen, namentlich bei flüssigen Chlormetallen der Fall ist. Dieß rührt indes-

sen nicht von einer geringen Verwandtschaft des Ammoniaks zum Chlorid her, sondern weil sich bei der ersten Einwirkung des Gases eine feste Rinde der erzeugten Verbindung bildet, die das darunter befindliche feste Chlorid gegen die Einwirkung des Ammoniaks schützt. Wird die entstandene Verbindung erhitzt, so wird in ihr unter Erzeugung von Chlorammonium Tantal reducirt. Diese Reduction geschieht indessen erst bei weit höherer Temperatur, als unter ähnlichen Umständen das Titan metallisch abgeschieden wird. Sie geschieht daher nur unvollständig durch die Hitze einer Spirituslampe, und erst vollständig vermittelt starken Kohlenfeuers. Man erhält dann zusammenhängende schwarze Rinden von Tantalmetall, die vom Wasser nicht verändert werden, womit also dasselbe von allen anhängendem Salmiak ausgewaschen werden kann. Das Waschwasser läuft von den Metallrinden vollkommen klar ab. An der Luft erhitzt verbrennt die Rinde unter starker Feuererscheinung zu weißer Tantalsäure. Von Salpetersäure und selbst von Königswasser wird es fast gar nicht angegriffen, selbst nicht beim Kochen, wie dies auch schon Berzelius bemerkt hat, wohl aber in der Kälte merkwürdig leicht und schnell, unter Entbindung von rothen Dämpfen, von einer Mischung von Salpetersäure und von Fluorwasserstoffsäure, wie dies auch schon Berzelius hervorgehoben hat.

Niobchlorid wird durch die Einwirkung des trocknen Ammoniakgases gelb, und erhitzt sich sehr dadurch, unstreitig weil es wegen seiner Unschmelzbarkeit dem Gase eine weit größere Oberfläche darbietet, als das Tantalechlorid. Die erzeugte Ammoniakverbindung erhitzt, wird sogleich, unter Bildung von Chlorammonium, schwarz durch reducirtes Niob, und die Reduction scheint schon bei einer geringeren Hitze vor sich zu gehen, als die des Tantals. Das reducirt Metall ist pulverförmig und schwarz. Wird es mit Wasser vom anhängenden



Salmiak ausgewaschen, so läuft dieß klar ab, so lange es noch von diesem Salze aufgelöst enthält, trübt sich aber durch aufgeschlämmtes Metall, wenn das Auswaschen beinahe vollendet ist. Es wird dieß indessen durch einige wenige Tropfen Alkohol verhindert; man kann dann so lange aussüßen, bis das ablaufende Wasser die salpetersaure Silberoxydauflösung nicht mehr trübt. An der Luft erhitzt verbrennt das Niob unter starker Erglühung zu weißer Niobsäure. Wie das Tantal wird es nicht von Salpetersäure und von Königswasser auch beim Kochen angegriffen, wohl aber wie dieses schon in der Kälte, unter Entbindung von rothen Dämpfen, von einer Mengung von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure.

Nimmt man für die Tantalsäure und für die Niobsäure eine gleiche atomistische Zusammensetzung an, so ist das Atomgewicht des Niobs größer als das des Tantals.

Diese Angaben mögen für jetzt hinreichen, um das Niobium als ein eigenthümliches, und ein vom Tantalum bestimmt verschiedenes Metall erkennen zu lassen. Sein Oxyd, die Niobsäure, vollkommen rein darzustellen, ist sehr schwer. Gewiß werden sich künftig leichtere Methoden finden lassen, um es vom größten Zustand der Reinheit zu bereiten, aber die Art, welche ich anwandte, war die zeitraubendste und langwierigste. Unstreitig wäre ich nicht zu den Resultaten gelangt, die ich erhalten, wenn ich mich nicht der thätigsten und unverdrossensten Hülfe des Hrn. Weber, meines Gehülfen, zu erfreuen gehabt hätte. Er hat den mühevollsten Theil der Arbeit ausgeführt.

VI. *Messungen des Regenbogens;*  
*von J. G. Galle.*

Mit Bezug auf die Untersuchungen von Airy (in diesen Annalen, Ergänzungsband S. 232) und von Miller (Bd. LIII S. 214) theile ich hier einige im Jahr 1843 ermittelte Distanzen des Regenbogens von der Sonne mit. Es sind die folgenden:

1843.		Distanz von der Sonne.	Red. auf den hell- sten Theil d. Spectr.	Distanz des hellsten Theils von der Sonne.
Mai 28	Aeußerstes Roth	137° 48',7	+40',0	138° 28',7
	Roth	138 1,5	+29,0	138 30,5
	Gelb	138 33,6	0,0	138 33,6
	Blau	139 5,9	-31,2	138 34,7
Juni 22	Aeußerstes Roth	138 16,0	+40,0	138 56,0
Juli 1	Gelb	138 16,9	0,0	138 16,9
	zw. Grün u. Blau	139 8,6	-21,2	138 47,4
	Blau	139 15,3	-31,2	138 44,1
	Violett	139 28,1	-76,0	138 12,1
	Roth	138 8,9	+29,0	138 37,9
	Grün	138 40,8	-12,0	138 28,8
	Violett	139 6,3	-76,0	137 50,3
	Roth	137 38,8	+29,0	138 7,8
	Gelb	138 29,6	0,0	138 29,6
	Grün	138 48,5	-12,0	138 36,5
	Blau	139 1,4	-31,2	138 30,2
Juli 24	Violett	139 14,0	-76,0	137 58,0

Diese Messungen sind so ausgeführt, daß ich die *Zeit* beobachtete, wenn der untere Theil des Regenbogens gewisse terrestrische Objecte berührte, deren Azimuth und Höhe ich später bestimmte und mit den aus dem astronomischen Jahrbuche für die betreffende Zeit

entnommenen Oertern der Sonne verglich. Dabei ist die Refraction der Sonne, deren Einfluss für den in der Nähe des Horizonts liegenden Theil des Regenbogens gering ist, vernachlässigt. Die Azimuthe der terrestri- schen Objecte sind durch ein terrestrisches Object be- stimmt, dessen Azimuth theils anderweitig bekannt war, theils durch Vergleichung mit einem Azimuthe der Sonne geprüft wurde. Die Reduction auf den hellsten Theil des Spectrums ist nach der von Fraunhofer gegebe- nen Zeichnung des Sonnenspectrums approximativ ermit- telt, und kann aus mehreren Gründen auf keine große Genauigkeit Anspruch machen. Nimmt man ohne Rück- sicht auf die vorkommenden Differenzen aus allen 17 — von einander unabhängigen — Bestimmungen das Mittel, so erhält man  $138^{\circ} 27',2$  oder für den Halbmesser des Regenbogens:

$$41^{\circ} 32',8.$$

Genau stimmt hiermit überein, was Hr. Prof. Miller in Cambridge (*Transact. Cambr. soc. VII P. III*) an künstlichen Regenbogen gefunden hat, nämlich  $41^{\circ} 32'$ . Der theoretische Halbmesser des Regenbogens ist (siehe ebendasselbst)  $41^{\circ} 27'$ , der geometrische Halbmesser  $41^{\circ} 53',6$ . Nimmt man bei den obigen Messungen die Farben Roth bis Gelb (welches die bestimmteren sind) und Grün bis Violett zusammen, so erhält man aus den acht Messungen durch die ersteren Farben  $41^{\circ} 29',9$ , aus den neun Messungen durch die letzteren  $41^{\circ} 35',3$ .

# VII. *Methode, den Widerstand eines Galvanometers zu bestimmen; von F. C. Henrici.*

(Briefliche Mittheilung.)

Harste, 8. October 1844.

— Die vortreffliche Abhandlung Wheatstone's im achten Hefte Ihrer schätzbaren Annalen veranlaßt mich, Ihnen eine vorlängst von mir erdachte Methode zur Bestimmung des Widerstandes eines beliebigen Galvanometers mitzutheilen, welche nicht die Zuhülfenahme eines zweiten Galvanometers oder einer zweiten Elektricitätsquelle, sondern lediglich die Anwendung einer einfachen, thermo-elektrischen Kette erfordert. Obgleich es keine Schwierigkeit haben würde, den Widerstand einer solchen Kette mit Hülfe des vorhandenen Galvanometers, ohne dessen Widerstand zu kennen, zu bestimmen, so ist es doch einfacher, die Dimensionen derselben so zu nehmen, daß ihr Widerstand vernachlässigt werden kann.

Sey nun, für einen gewissen constanten Temperaturunterschied der Verbindungsstellen der Kette,  $k_1$  deren elektromotorische Kraft,  $r$  der Widerstand des Galvanometers,  $w_1$  ein beliebiger eingeschalteter Widerstand und  $q_1$  die Stromstärke, so haben wir:

$$q_1 = \frac{k_1}{r + w_1}.$$

Wird der Widerstand  $w_1$  verändert und gleich  $w_2$ , so wird die entsprechende Stromstärke:

$$q_2 = \frac{k_1}{r + w_2}.$$

Ist für einen andern constanten Temperaturunterschied in der Kette  $k_2$  deren elektromotorische Kraft, so kann man mittelst eines entsprechenden Widerstandes  $w'_1$  die Stromgröße  $q_1$  herstellen, so daß auch

$$q_1 = \frac{k_2}{r + w'_1}$$

ist, und eben so ist die Stromgröße  $q_2$  durch Einführung eines andern Widerstandes  $w'_2$  herzustellen, also auch:

$$q_2 = \frac{k_2}{r + w'_2}.$$

Aus diesen Gleichungen folgt durch Elimination von  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $k_1$  und  $k_2$ :

$$r = \frac{w_2 w'_1 - w_1 w'_2}{w_1 + w'_2 - (w_2 + w'_1)}.$$

Es hat nicht die geringste Schwierigkeit, die Bedingungengleichungen durch Anwendung beliebig vieler Temperaturunterschiede in der Kette und entsprechender Widerstände beliebig zu vervielfältigen, so dafs auf diesem Wege in der Bestimmung von  $r$  die Genauigkeit sich beliebig steigern läfst. Durch Hinzufügung noch eines Paares von Messungen würde man drei unabhängige Gleichungen für  $r$  erhalten, wie es aus dem Bildungsgesetz obiger Gleichung, welcher sich die allgemeinere Form

$$r = \frac{w_n w'_m - w_m w'_n}{w_m + w'_n - (w_n + w'_m)}$$

geben läfst, leicht zu erkennen ist.

Wenn man es mit grofsen Widerständen zu thun hat, so ist es vorthailhaft, die Drahtlängen zu ermitteln, durch deren Hinzufügung oder Weglassung die Ablenkung der Nadel nicht merklich geändert wird, und die Hälfte derselben mit in Rechnung zu nehmen <sup>1)</sup>. Diese

- 1) Nach einem ähnlichen Princip kann man mit Vortheil bei Längentheilungen verfahren. Wenn nämlich eine solche Theilung mit sehr kleinen Theilen und einem Vernier versehen ist, welcher wieder sehr kleine Theile von diesen anzeigen soll (wenn z. B. eine Theilung in Viertelmillimeter vermittelt eines Verniers  $\frac{1}{100}$  Millimet. angeben soll), so werden, wenn die Theilstriche nicht von der äufsersten Feinheit sind, stets mehrere Theilstriche der Haupttheilung und des Verniers zusammenfallen. Dennoch ist eine so weit getriebene Theilung nicht unnütz; denn wenn man von den gedeckten Theilstrichen des Verniers den mittleren annimmt, so wird die beabsich-

Beobachtungen erfordern nur, daß man (was ja ohnehin immer rathsam ist) die Nadel oder deren Zeiger stets auf einem Theilstrich einspielen lasse.

Die von Hrn. W. angegebene Methode zur empirischen Graduirung der Galvanometer (S. 543) ist auch mir seit längerer Zeit als die einfachste erschienen; daß sie vollkommen genau ist, leuchtet von selbst ein. Bei genauen Messungen wird man sich jedoch auf solche Graduirung niemals verlassen dürfen, sondern wohl thun, in jedem gegebenen Falle die Stromgrößen direct zu bestimmen.

Bei Galvanometern mit einer einfachen Nadel läßt sich auch die Methode der Sinusbussole ohne eine zweite Kreistheilung anwenden, wenn das Galvanometer die erforderlichen Drehungen mit Genauigkeit zuläßt, indem man, um einen Drehungswinkel zu ermitteln, nur den Leitungsbogen öffnen darf, wodurch die Nadel in den magnetischen Meridian zurückkehrt und den gesuchten Winkel unmittelbar anzeigt. Durch Benutzung *constanter* Ablenkungswinkel von verschiedener Größe kann diese Methode noch sehr erweitert werden. Aber auf Galvanometer mit empfindlichen Doppelnadeln ist sie schon wegen der Kleinheit der Skale nicht anwendbar. Auch habe ich (was ebenfalls im Wege stehen würde) bei meinem Galvanometer von 1500 Windungen feinen Kupferdrahts schon eine bedeutende magnetische Wirkung des Kupferdrahts auf die Doppelnadel wahrgenommen, welche Ablenkungen derselben von mehr als  $5^{\circ}$  hervorbrachte, und nur durch Verminderung der Astasie des Nadelsystems aufgehoben werden konnte, aber doch in so weit bemerkbar geblieben ist, daß sie ihren Einfluß äußert, sobald die den Drahtwindungen gestattete Null-Linie der Kreistheilung mit diesen nur unmerklich

tigte Feinheit der Messung doch erreicht, und es werden zugleich kleine Fehler der Theilung in ihrer Wirkung beträchtlich vermindert und zum Theil ganz aufgehoben.

aus der der Gleichgewichtslage des Nadelsystems entsprechenden Stellung verrückt wird. Die Richtkraft dieses Nadelsystems wird auch jetzt noch durch die Torsionskraft eines mitgetheilten Coconfadens beträchtlich überwogen, und dasselbe ist deshalb an einem abgetrennten einfachen Seidenfaden aufgehängt.

Da galvanometrische Bestimmungen im Allgemeinen nur mit constanten Elektrizitätsquellen ausgeführt werden können, so erscheint die Anwendung thermo-elektrischer Apparate dazu besonders wünschenswerth. Ihr steht nur die Schwierigkeit der Durchleitung der von solchen gelieferten Ströme durch Flüssigkeiten entgegen. Diese ist aber nach meinen Erfahrungen durch die Anwendung *oxydabler* Elektroden auf die leichteste Weise zu beseitigen. So habe ich gefunden, dass die schwächsten thermo-elektrischen Ströme schon vermittelt Neusilberdrähte (viel mehr noch vermittelt oxydablerer Metalle) durch gesäuertes Wasser hindurchgeleitet werden können; durch Kupfervitriollösung erfolgt der Durchgang derselben vermittelt kupferner Elektroden ausnehmend leicht. Auch durch rasche Alternation kann ihre Durchleitung durch Flüssigkeiten bewerkstelligt werden. Es kommt eben immer nur auf eine möglichste Verminderung der Polarisation an. Diese ist übrigens in der Daniell'schen Kette noch nicht vollkommen aufgehoben; denn wenn man in die Kupferlösung derselben zwei durch ein Galvanometer verbundene homogene Kupferdrähte einsenkt, und den einen derselben zuerst auf kurze Zeit mit dem Zink der Kette und darauf mit dem andern Drahte verbindet, so erfolgt eine namhafte, der entwickelten Polarisation entsprechende Ablenkung der Galvanometernadel. Man muss hieraus schliessen, dass der durch den Strom der Kette ausgeschiedene Wasserstoff, wie rasch er auch durch die Kupferlösung absorbirt wird, doch noch Zeit behält, eine schwache elektromotorische Wirkung hervorzubringen.

VIII. *Zur Bestimmung der Lichtstärke bei Erzeugung photographischer Bilder;*  
*von A. Lipowitz.*

In Dingler's polytechnischem Journal, Bd. XCIII Heft 1, findet sich ein Abdruck aus dem Gewerbeblatt für's Königreich Hannover, woselbst Dr. Heeren ein Verfahren anbietet, durch Chlorsilberpapier die jedesmalige Lichtintensität des Lichts zu erfahren, oder eigentlich die Zeit, welche der Daguerreotypist bedarf, um die Platte in der geöffneten Camera obscura zu lassen. Das Verfahren von Dr. Heeren ist bekanntlich weder neu noch probat, denn dasselbe ist erfolglos von Mehreren und auch von mir versucht worden; insbesondere ist dasselbe beim Portraiti-*ren durchaus* unpractisch. Mir ist es nie gelungen, in dem schwachen Lichte und der kurzen Zeit, welche ich zur Erzeugung photographischer Portraits bedarf, eine bemerkbare und bestimmte graue Farbe des Chlor-, Jod- oder Bromsilberpapiers hervorzubringen; es dürfte auch jedem wirklich geübten Daguerreotypisten schwer werden.

Nothwendige Bedingungen zur Erzeugung von Lichtbilder-Portraits nach der vervollkommeneten Methode Daguerre's <sup>1)</sup> sind die, dafs die abzubildende Person keinem starken Lichte ausgesetzt wird und dennoch nur kurze Zeit sitzen darf. — Je gröfser mithin die Fertigkeit des Künstlers in Behandlung der Platten und die Kenntnifs der dazu verwendeten Substanzen, um so sicherer wird er beiden Bedingungen entsprechen, und satte Bilder mit ausgezeichneten plastischen Details erhalten.

Hr. Dr. Heeren tadelt nun das von mir angegebene Verfahren, wonach ich die jedesmalige Pupillen-

1) Womit jedoch nur die Verbesserungen und Erfindungen gemeint sind, welche von Andern gemacht wurden.



gröfse zur Messung der Lichtintensität anwende <sup>1)</sup>), und er sagt:

»allein schon bei jenen Helligkeitsgraden, welche dem Photographen am bequemsten sind, ist der Durchmesser der Pupille eines gesunden Auges so klein, dafs eine auch nur annähernd genaue Messung, wenigstens auf die angegebene Art mittelst des Spiegels, wie sich ein Jeder durch einen Versuch überzeugen wird, fast zu den Unmöglichkeiten gehört.«

Dem mufs ich widersprechen. Bei einem Bilde, welches den Ausdruck des Gesichts unverändert, nicht verzerrt wieder geben soll, mufs nothwendigerweise das Auge in seinen Details vorhanden seyn; wie sollte dieses erscheinen, wenn die Person in einem Lichte sitzt, welches so stark, dafs man nicht einmal die Pupillengröfse eines gesunden Auges im Spiegel beobachten kann? Wohl nur ein Anfänger oder ein Dilettant der Daguerreotypie braucht ein so scharfes Licht, der fertige Arbeiter sucht sich's zu mäfsigen, und bringt dadurch Ruhe und den richtigen Ausdruck in's Bild. Leider finden wir aber diese Eigenschaften so selten in den Bildern, weil die Arbeiter aus Unerfahrenheit und geringer Uebung schlechte Bilder liefern, und sie durch die nachherige Fixage oder durch Staffage dem Auge angenehm machen.

Ich arbeite nur im vollen Schatten, des Sommers zur Mittagzeit nie; meine Pupillengröfse darf nie kleiner als 1 Millim. und selten 2,5 Millim. grofs seyn. Die Zeit, welche ich sitzen lasse, wechselt zwischen 10 bis 40 Secunden, und niemals höre ich Klage über schwieriges Sehen, so wie meine Bilder den Ausdruck der Wahrheit im offenen, nicht gekniffenen Auge tragen. In jedem Bilde, selbst bei denen, wo der Kopf kaum die Gröfse eines Silbergroschens hat, kann man die Pupille mit blofsem Auge wahrnehmen, und der Lichtpunkt fehlt in keinem Bilde; bei Bildern, wo die Köpfe kaum Erb-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LXI S. 140.

sengröße haben, sieht man mit bewaffnetem Auge deutlich die Pupille angedeutet.

Somit glaube ich Hrn. Dr. Heeren's Ansicht widerlegt zu haben, denn meine Bilder zeigen im verjüngten Maassstabe, was Hr. Dr. Heeren im natürlichen nicht sehen konnte, ein Zeichen, dafs ihm die nöthige Uebung zur Erlangung guter photographischer Portraits fehlt, denn von diesen kann nur die Rede seyn.

Nicht jeder Maler ist ein Künstler, und nicht Jeder, der Farben präparirt, kann malen; eben dasselbe gilt vom Daguerreotypisten. Um in der Photographie Gutes zu leisten, mufs man Meister im Präpariren der Platte seyn, sich sein Licht zu wählen wissen und genau seinen Apparat kennen; durch lange fortgesetzte Uebung kommt man denn endlich zu Sicherem. Dem geübten Daguerreotypisten wird dann die Beobachtung der Pupillengröße ein sicheres Maafs der Zeit zum Sitzen angeben, so wie ein Urtheil über das Gelingen der Bilder.

---

### IX. *Ueber die Entdeckung der Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten.*

---

Ganz allgemein wird Parrot sen. bei uns als erster Entdecker der Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten angesehen, und entschieden gebührt ihm auch die Priorität vor Dutrochet, der diese Klasse von Erscheinungen unter dem Namen *Endosmose* erst i. J. 1826 beschrieb, während Parrot, wie er selbst kürzlich angegeben (*Compt. rend. T. XIX p. 607*), seine Beobachtung i. J. 1803 gemacht hat.

Es ist indefs bisher übersehen, dafs gerade derselbe Fall, den Parrot beobachtete, schon über 50 Jahre früher von Nollet ausführlich beschrieben wurde. Hr.

A. Bellani, dem wir diesen Nachweis verdanken, hat in Majocchi's *Annali di Fisica etc. Vol. X p. 276* die bezügliche Stelle aus der *Histoire de l'acad. roy. des Sciences, Année 1748, p. 101* (Paris 1752) mitgetheilt, die wir hier buchstäblich wieder geben wollen:

„J'en avais rempli (de l'esprit de vin) une fiole cylindrique, et l'ayant couverte d'un morceau de vessie mouillée et ficelée au col du vaisseau, je l'avais plongée dans un grand vase plein d'eau, afin d'être sûr qu'il ne rentrât aucun air dans l'esprit de vin. Au bout de cinq ou six heures, je fus tout surpris de voir que la fiole était plus pleine qu'au moment de son immersion, quoiqu'elle le fût alors autant que ses bords pouvaient le permettre; la vessie qui lui servait de bouchon, était devenue convexe et si tendue, qu'en la piquant avec une épingle, il en sortit un jet de liqueur qui s'éleva à plus d'un pied de hauteur.

... Après quelques réflexions, je vis bien que ce qui soulevait ainsi la vessie, qui servait de bouchon à la fiole, ne pouvait être que de l'eau qui s'y était introduite; je m'en assurai même par une autre expérience qu'on peut regarder comme l'inverse de la première: je remplis d'eau une pareille fiole, que je bouchai aussi avec un morceau de vessie mouillée, et l'ayant plongée dans de l'esprit de vin, je vis cette espèce de bouchon s'enfoncer peu à peu, et l'eau qui était dessous diminuer de même et laisser du vuide dans le vaisseau ...“

„... En y réfléchissant, je pensai que la vessie pourrait bien être plus perméable à l'eau pure qu'à l'esprit de vin: en cas que cela fût, il était tout simple que la vessie touchée d'un côté par de l'eau, et de l'autre par l'esprit de vin, laissât passer préférentiellement la première de ces deux liqueurs, si l'une et l'autre se disputaient le passage. L'expérience me fit voir que j'avais assez bien deviné.“

---

---

## X. Notizen.

---

1) **Leidenfrost's Versuch auf Flüssigkeiten.** — Hr. Choron hat (wie es scheint gleichzeitig mit Hrn. Boutigny) die Beobachtung gemacht, daß Schwefeläther, getropfelt auf Flüssigkeiten, wie Wasser, Quecksilber, Brennöl, rauchende Salpetersäure etc., wenn sie bis  $54^{\circ}$  C. erwärmt sind, sich eben so verhält wie Wasser auf glühenden Metallflächen. (*Compt. rend. XIX, p. 581.*)

2) **Reines Eisen.** — Durch Reduction von Eisenchlorür mittelst Wasserstoff hat Hr. Peligot das Eisen theils in sehr glänzenden Octaëdern, theils in schmiegbaren Lamellen erhalten. Er glaubt, es sey das erste Mal, daß man es zugleich rein und mit vollkommener Metallität dargestellt habe. (*Ibid. p. 670.*)

3) **Sternschnuppen.** — Die Nacht vom 10. bis 11. Aug. d. J. war wieder ausgezeichnet durch viele Sternschnuppen. In *New-Haven* beobachtete man von  $9^h 50'$  bis  $3^h$  M. 522, die meistens auf den Kopf des Perseus zu liefen. Auch in Neapel sah man eine große Anzahl. (*Ibid. p. 671.*)

---